



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월30일
(11) 등록번호 10-2270314
(24) 등록일자 2021년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 265/06 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C09D 7/00 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08F 265/06 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7007324
(22) 출원일자(국제) 2014년08월13일
심사청구일자 2019년08월13일
(85) 번역문제출일자 2016년03월21일
(65) 공개번호 10-2016-0046850
(43) 공개일자 2016년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/067332
(87) 국제공개번호 WO 2015/024835
국제공개일자 2015년02월26일
(30) 우선권주장
13181404.8 2013년08월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001081113 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
케르되서 다닐
독일 68161 만하임 6 에르7
레스빈 유스트
독일 68309 만하임 뒤르크하이머스트라세 78
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **에멀전 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가 코어에서 사용되는 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 페인트, 종이 코팅제, 발포체, 작물 보호제, 잉크 및 화장품 물질에 있어서 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 285/00 (2013.01)

C08J 3/126 (2021.05)

C09D 7/41 (2018.01)

C09D 7/42 (2018.01)

(72) 발명자

스펙커 다닐

독일 68259 만하임 하웁트스트라쎄 31

로슈만 콘라트

독일 68526 라텐부르크 메리안백 12

게르스트 마티아즈

독일 67487 마이캄머 올레안데르백 8

비세 하름

독일 69514 라우텐마흐 리슬링스트라쎄 26

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080039415 A*

JP2001512772 A

JP2005187709 A

JP2010509443 A

JP59113056 A

JP61136501 A

JP62236810 A

KR1020090097933 A

KR1020120089246 A

KR1020130130801 A

WO2010110049 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 다단계 에멀전 중합체를 순차적 중합으로 제조하는 단계로서, 상기 다단계 에멀전 중합체는 적어도 코어(core) 단계 중합체 및 외피(sheath) 단계 중합체를 포함하고, 상기 코어 단계 중합체가 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 5 내지 99.5 중량%의 하나 이상의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체, 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 94.5 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체 및 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제를 중합된 유닛(unit)의 형태로 포함하고, 상기 외피 단계 중합체가 50 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합된 유닛의 형태로 포함하는, 단계; 및

(ii) 생성된 입자를 하나 이상의 염기로 7.5 이상의 pH까지 중화시키고, 임의적으로, 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 추가 셸(shell)을 중합시키는 단계에 의해

에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법으로서,

제조된 에멀전 중합체 입자가 79 초과 백색도를 갖는, 방법.

청구항 2

(i) 다단계 에멀전 중합체를 순차적 중합으로 제조하는 단계로서, 상기 다단계 에멀전 중합체는 적어도 코어 단계 중합체 및 외피 단계 중합체를 포함하고, 상기 코어 단계 중합체가 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 5 내지 99.5 중량%의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체, 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 94.5 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체 및 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제를 중합된 유닛의 형태로 포함하고, 상기 외피 단계 중합체가 50 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합된 유닛의 형태로 포함하는, 단계;

(ii) 코어-셸 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체의 존재 하에, 생성된 입자를 하나 이상의 염기로 7.5 이상의 pH까지 중화시키는 단계;

(iii) 임의적으로 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 혼합함으로써 상기 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체를 후속적으로 중합시키는 단계; 및

(iv) 임의적으로, 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 추가 셸을 중합시키는 단계에 의해

에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법으로서,

제조된 에멀전 중합체 입자가 79 초과 백색도를 갖는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 (i)에서 언급된 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가, 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체, 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합체, 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드-폴리(메트)아크릴레이트 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드-(폴리)알킬 공중합체, 폴리(알킬렌 옥사이드)-폴리((메트)아크릴레이트) 블록 공중합체, 플루오로화된 알킬 에스터 폴리알킬렌 옥사이드 및 폴리알콕실레이트, 및 고도로 분지된 폴리알킬렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

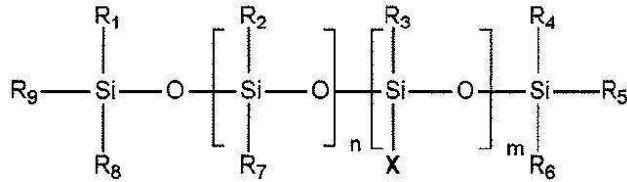
단계 (i)에서 언급된 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가, 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트(graft) 공중합체, α , ω 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 (i)에서 언급된 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가 하기 화학식 I의 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법:

화학식 I



상기 식에서,

R₁ 내지 R₉는 독립적으로 H, -(CH₂)_nCH₃(n = 0 내지 20), OH, -O-(CH₂)_nCH₃(n = 0 내지 20), -(CH₂)-CH=CH₂, -O-(CH₂)-CH=CH₂, 페닐 또는 알킬 에스테리이고;

n은 0 내지 1000이고;

m은 1 내지 100이고;

X는 하기 구조이다:



[상기 식에서,

R₁₀은 OH, -O-(CH₂)_nCH₃(n = 0 내지 20), -O-(CH₂)-CH=CH₂, O-페닐 또는 알킬 에스테리이고;

R₁₁ 내지 R₁₆은 각각 독립적으로 H, -(CH₂)_nCH₃(n = 0 내지 20) 또는 페닐이고;

o는 0 내지 100이고;

p는 1 내지 100이고;

t는 0 또는 2이고;

u는 0 내지 10이고;

v는 0 내지 10이고;

w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 10이고 동일하거나 상이하다].

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 (i)에서 언급된 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 1 내지 5 중량%의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제로 혼합되는, 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

단계 (ii)에 기재된 중화가 하기 조건들(a 내지 d) 중 한 조건 하에 수행되는, 방법:

(a) 가소화 단량체가 동중중합되지 않을 때,

(b) 181℃ 미만의 천장 온도(ceiling temperature)를 가진 가소화 단량체가 존재할 때,

(c) 중합이 억제제 또는 환원제의 혼합에 의해 중단된 후, 및

(d) 개시제의 총량이 외피 단계 중합체의 단지 0.5 중량% 이하이고, 외피 단계 중합체의 단량체를 혼합하는 것을 시작하기 전에 혼합되거나, 또는 외피 단계 중합체의 단량체 혼합의 처음 50% 동안에만 혼합될 때.

청구항 8

제2항에 있어서,

단계 (iii)에서 언급된 가소화 단량체가, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 부타다이엔, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산 또는 메타크릴산의 (C_1 - C_{20})알킬 또는 (C_3 - C_{20})알케닐 에스터, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 팔미틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 2-페닐아크릴산/아트프로프산의 에스터, 2-메틸-2-부텐, 2,3-다이메틸-2-부텐, 1,1-다이페닐에텐, 1,2-다이페닐에텐, 메틸 2-tert-부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체가, 말레산 무수물, 스티벤 및 α -메틸스티렌으로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

181℃ 미만의 천장 온도를 가진 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체가, α -메틸스티렌, 2-페닐아크릴산/아트프로프산의 에스터, 2-메틸-2-부텐, 2,3-다이메틸-2-부텐, 1,1-다이페닐에텐 및 메틸 2-tert-부틸 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

시드(seed) 및 팽윤-시드(swell-seed)를 포함하는, 코어 단계 중합체의 비팽윤된 상태에서 평균 입자 크기가 50 내지 300 nm인, 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

Fox 방정식에 의해 측정된, 양성자화된 상태의 코어 단계 중합체의 유리 전이 온도가 -20℃ 내지 150℃인, 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

양성자화된 상태의 외피 단계 중합체가 Fox 방정식에 의해 측정된 -60℃ 내지 120℃의 유리 전이 온도를 갖는, 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

비팽윤된 상태의 코어-셸 중합체의 입자 크기가 60 내지 1000 nm인, 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 (ii)에서 언급된 중화가, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물, 암모니아, 일차 아민, 이차 아민 및 삼차 아민 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 염기로 수행되는, 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득되는 에멀전 중합체 입자.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 입자를 포함하는 요소(component)로서, 상기 요소가 페인트, 종이 코팅제, 발포체(foam), 작물 보호제, 액체 잉크, 열가소성 성형 화합물 또는 화장품 조성물인, 요소.

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 입자를 포함하는 페인트로서, 이때 중합체 입자의 백색도가 79 초과인, 페인트.

청구항 21

제3항에 있어서,

상기 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체가, 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, α , ω 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, ABA 또는 BAB 블록 구조 또는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리실록산 블록의 추가 서열을 가진 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, 분지된 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체; 및 폴리에스터, (플루오르화된) (폴리)알킬 또는 폴리알킬레이트 측쇄를 가진 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 22

제3항에 있어서,

상기 고도로 분지된 폴리알킬렌 옥사이드가 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체인, 방법.

청구항 23

제15항에 있어서,

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물이, 나트륨 하이드록사이드, 칼륨 하이드록사이드, 칼슘 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드 및 나트륨 카보네이트로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 24

제15항에 있어서,

상기 일차 아민, 이차 아민 또는 삼차 아민이, 에틸아민, 프로필아민, 모노이소프로필아민, 모노부틸아민, 헥실아민, 에탄올아민, 다이메틸아민, 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민, 트라이부틸아민, 트라이에탄올아민, 다이메톡시에틸아민, 2-에톡시에틸아민, 3-에톡시프로필아민, 다이메틸에탄올아민, 다이이소프로판올아민,

모르폴린, 에틸렌다이아민, 2-다이에틸아미노에틸아민, 2,3-다리아미노프로판, 1,2-프로필렌다이아민, 다이메틸아미노프로필아민, 네오펜탄다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 4,9-다이옥사도데칸-1,12-다리아민, 폴리에틸렌이민 및 폴리비닐아민으로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제가 코어에서 사용되는 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법, 및 페인트, 종이 코팅제, 발포체, 작물 보호제, 액체 잉크 및 화장품 조성물에 있어서 상기 중합체 입자의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중공(hollow) 유기 입자는 건조된 상태에서 단단한 외피에 의해 둘러싸인 공기-충전된 빈 공간으로 구성된 특수한 종류의 코어-셸 입자이다. 이 입자는 이 구성으로 인해 그가 페인트, 종이 코팅제 및 화장품 조성물, 예를 들면, 선크림에서 백색 안료로서 사용될 수 있게 하는 특수한 광 산란 성질을 가진다. 상기 물질들에서 사용될 때, 상기 입자는 무기 백색 안료인 티타늄 다이옥사이드의 일부를 대체하고 잔존 TiO_2 의 효과도 증강시킨다.

[0003] 문헌(C. J. McDonald and M. J. Devon, in Advances in Colloid and Interface Science 2002, 99, 181-213)에는 이 중공 입자를 형성하는 다양한 방식들, 예컨대, 특히 유기 용매 또는 추진제를 사용한 팽윤, 탄화수소의 캡슐화 또는 W/O/W 에멀전에 기초한 방식이 기재되어 있다. 그러나, 생태학적 및 경제적 이유로 바람직한 절차는 특정 코어-셸 입자를 삼투압으로 팽윤시키는 절차이다.

[0004] 유럽 특허 제0 915 108호, 제1 904 544호 및 제2 511 312호, 및 미국 특허 제8,013,081호에는 이 공정이 개략적으로 기재되어 있다. 일본 특허 제2005-187709호에도 이러한 공정이 기재되어 있다. 그러나, 종래기술은 최외각 셸의 중량을 기준으로 10 중량% 초과와 가교연결체가 최외각 셸에서 사용되지 않는 경우 얇은 셸을 가진 것으로 기재된 중공 입자가 건조 시 붕괴되는 경향을 가진다는 점에서 불리하다. 종래기술의 이 단점은 입자가 건조될 때 셸의 구조적 무결성을 보장하는, 코어에서의 폴리알킬렌 옥사이드 함유 비이온성 첨가제의 사용에 의해 극복되었다. 본 방법의 방법에 의해 수득된 중합체는 결과적으로 명확히 개선된 산란 효율을 나타낸다.

발명의 내용

[0005] 본 발명에 의해 다루어진 문제점은 에멀전 중합체 입자, 특히 종래기술에 비해 개선된 백색도(whiteness)를 가진 중공 유기 입자의 제조 방법을 개발하는 것이었다.

[0006] 본 발명에 의해 다루어진 문제점은 이하에 기재된 방법에 의해 해결되었다:

[0007] (i) 적어도 코어(core) 단계 중합체 및 외피(sheath) 단계 중합체를 포함하는 다단계 에멀전 중합체로서, 상기 코어 단계 중합체가 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 5 내지 99.5 중량%의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체, 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 95 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체 및 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제를 중합된 유닛(units)의 형태로 포함하고 상기 외피 단계 중합체가 50 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합된 유닛의 형태로 포함하는, 다단계 에멀전 중합체를 순차적 중합으로 제조하고,

[0008] (ii) 생성된 입자를 하나 이상의 염기로 7.5 이상의 pH까지 중화시키고 임의적으로 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 추가 셸을 중합시킴으로써 에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법.

[0009] 본 발명은

[0010] (i) 적어도 코어 단계 중합체 및 외피 단계 중합체를 포함하는 다단계 에멀전 중합체로서, 상기 코어 단계 중합체가 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 5 내지 99.5 중량%의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체, 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 95 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체 및 코어 단계 중합체의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 첨가제를 중합된 유닛의 형태로 포함하고 상기 외피 단계 중합체가 50 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합된 유닛의 형태로 포함하는, 다단계 에멀전 중합체를 순차적 중합으로 제조하고;

- [0011] (ii) 상기 다단계 에멀전 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체의 존재 하에, 생성된 입자를 하나 이상의 염기로 7.5 이상의 pH까지 중화시키고;
- [0012] (iii) 임의적으로 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 혼합함으로써 상기 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체를 후속적으로 중합시키고;
- [0013] (iv) 임의적으로 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 추가 셀을 중합시킴으로써 에멀전 중합체 입자를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0014] 본 발명은 상기 두 방법들에 의해 수득될 수 있는 중합체 입자도 제공한다.
- [0015] 본 발명은 페인트, 종이 코팅제, 발포체, 작물 보호제, 액체 잉크 또는 화장품 조성물에 있어서 본 발명에 따라 수득될 수 있는 에멀전 중합체의 용도, 및 본 발명에 따라 수득될 수 있는 에멀전 중합체를 포함하는 페인트, 종이, 발포체, 작물 보호제, 액체 잉크 또는 화장품 조성물을 추가로 제공한다. 본 발명은 개선된 백색도를 가진 유기 증공 입자를 위한 에멀전 중합체 입자의 제조에 있어서 폴리알킬렌 옥사이드 첨가제를 사용하는 방법도 제공한다.
- [0016] 본 발명의 한 장점은 코어에서의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 첨가제의 개시된 사용이 종래기술에 비해 최외각 셀의 중량을 기준으로 10 중량% 초과와 가교연결체가 최외각 셀에서 사용될 필요 없이 셀의 구조적 무결성이 입자의 건조 동안 보존되는 것을 보장한다는 점이다. 따라서, 결과적으로 동일한 고체 함량에 대한 보다 얇은 셀이 생성됨으로써, 중합체가 전체적으로 보다 큰 총 공극을 갖게 하는 입자 수의 증가를 유발할 수 있다. 이것은 백색도의 명확한 개선을 이끌어냄으로써 종래기술의 이 단점을 극복한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 개시된 본 발명은 다단계 순차적 에멀전 중합이다. "순차적"은 각각의 개별 단계가 2개 이상의 순차적 단계들로 구성될 수도 있다는 점에서 개별 단계들의 실시를 의미한다.
- [0018] 코어 단계 중합체는 시드(seed)뿐만 아니라 팽윤-시드(swell-seed)도 포함할 수 있고, 이 경우든 상기 시드는 코어 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량% 이상의 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 첨가제를 포함하고, 이 시드는 코어 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 99.5 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체, 및 0 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 친수성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물과 후속적으로 반응하여 팽윤-시드를 형성한다.
- [0019] 용어 "시드"는 다단계 중합의 초기에 사용되고 에멀전 중합의 생성물인 수성 중합체 분산액을 지칭하거나, 마지막 단계를 제외한 증공 입자 분산액을 생성하기 위한 중합 단계들 중 한 단계의 말기에 존재하는 수성 중합체 분산액을 지칭한다.
- [0020] 제1 단계의 중합의 초기에 사용된 시드는 미리 별도의 단계 및 동일반응계 둘다에서 형성될 수 있다.
- [0021] 시드는 바람직하게는 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 에스터 또는 이들의 공중합체, 및 하나 이상의 비이온성 폴리알킬렌 옥사이드 첨가제로 구성된 군으로부터 선택된 중합체를 포함한다.
- [0022] 비팽윤된 상태에서 시드 중합체의 평균 입자 크기는 20 내지 100 nm이다.
- [0023] 폴리알킬렌 옥사이드 비이온성 첨가제는 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체, 예컨대, 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트(graft) 공중합체, α , ω 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, ABA 또는 BAB 블록 구조 또는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리실록산 블록의 추가 서열을 가진 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, 분지된 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체, 폴리에스터, (플루오르화) (폴리)알킬 또는 (폴리)아크릴레이트 측쇄를 가진 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체; 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합체, 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드-폴리(메트)아크릴레이트의 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드-(폴리)알킬 공중합체, 폴리(알킬렌 옥사이드)-폴리(메트)아크릴레이트 블록 공중합체, 플루오르화된 알킬 에스터 폴리알킬렌 옥사이드 및 폴리알콕실레이트, 및 고도로 분지된 폴리알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0024] 하기 구조와 관련하여, 표현 "알킬"은 직쇄 알킬 기 및 분지쇄 알킬 기를 포함한다. 적합한 단쇄 알킬 기는 예

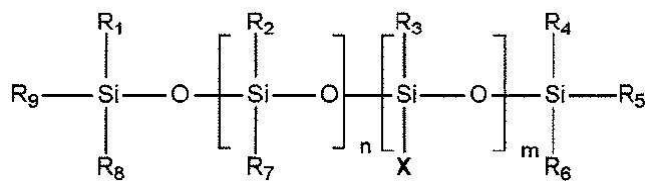
를 들면, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_7 -알킬, 바람직하게는 C_1 - C_6 -알킬, 보다 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬 기를 포함한다. 이들은 특히 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-다이메틸프로필, 1,1-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, 2-헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,2-다이메틸부틸, 1,3-다이메틸부틸, 2,3-다이메틸부틸, 1,1-다이메틸부틸, 2,2-다이메틸부틸, 3,3-다이메틸부틸, 1,1,2-트라이메틸프로필, 1,2,2-트라이메틸프로필, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1-에틸-2-메틸프로필, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 2-에틸펜틸, 1-프로필부틸 등을 포함한다.

[0025] 적합한 장쇄 C_8 - C_{32} -알킬 기는 직쇄 알킬 기 및 분지쇄 알킬 기이다. 이들은 바람직하게는 천연 또는 합성 지방산 및 지방산 알코올뿐만 아니라 옥소 공정 알코올에도 존재하는 유형의 주로 선형 알킬 모이어티(moiety)를 포함한다. 이들은 예를 들면, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트라이데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실 등을 포함한다. 표현 "알킬"은 치환된 알킬 모이어티 및 비치환된 알킬 모이어티를 포함한다.

[0026] 알킬에 대한 상기 내용은 알킬 에스터의 알킬 부분에도 적용된다.

[0027] 및 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 I의 중합체이다:

[0028] [화학식 I]



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 페닐 또는 알킬 에스테리이고, R_1 내지 R_9 는 각각 바람직하게는 메틸이고;

[0032] n은 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;

[0033] m은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고;

[0034] X는 하기 화학식 Ia의 구조를 가진다:

[0035] [화학식 Ia]



[0036]

[0037] [상기 식에서,

[0038] R_{10} 은 OH, O-알킬, O-알릴, O-페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R_{10} 은 OH, O-메틸 또는 O-부틸이고;

[0039] R_{11} , R_{13} 또는 R_{15} 는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_{11} , R_{13} 또는 R_{15} 는 각각 H이고;

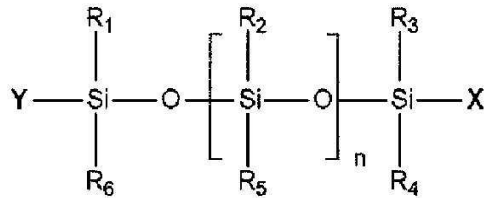
[0040] R_{12} , R_{14} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_{12} , R_{14} 및 R_{16} 은 각각 H 또는 메틸이고;

[0041] o는 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

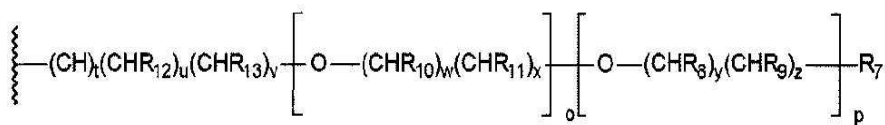
[0042] p는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0043] t는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

- [0044] u는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;
- [0045] v는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;
- [0046] w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있다].
- [0047] α, ω 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 II의 중합체이다:
- [0048] [화학식 II]

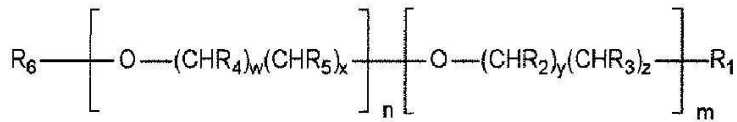


- [0049]
- [0050] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, R₁ 내지 R₆은 각각 바람직하게는 메틸이고;
- [0051] n은 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;
- [0052] X 및 Y는 각각 독립적으로 하기 구조(화학식 IIa)를 가질 수 있다:
- [0053] [화학식 IIa]



- [0054]
- [0055] [상기 식에서,
- [0056] R₇은 OH, O-알킬, O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), O-페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R₇은 OH, O-메틸 또는 O-부틸이고;
- [0057] R₈, R₁₀ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₈, R₁₀ 및 R₁₂는 각각 H이고;
- [0058] R₉, R₁₁ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₉, R₁₁ 및 R₁₃은 각각 H 또는 메틸이고;
- [0059] o는 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;
- [0060] p는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;
- [0061] t는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;
- [0062] u는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;
- [0063] v는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;
- [0064] w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있다].
- [0065] ABA 또는 BAB 블록 구조, 또는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리실록산 블록의 추가 서열은 예를 들면, 일반 구조 ABA, BAB, ABAB, BABA, ABABA, BABAB, AABBB, BBAAA, AABBBAA, BBAABBB, 및 반복 유닛 A 및 B의 추가 규칙적인 서열의 중합체를 지칭하고, 이때 상기 반복 유닛 A 및 B 중 반복 유닛 A는 예를 들면, 하기 화학식 III을 이용함으로써 기재될 수 있다:

[0066] [화학식 III]



[0067]

[0068] 상기 식에서,

[0069] R_1 및 R_6 은 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고;

[0070] R_2 및 R_4 는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_2 및 R_4 는 각각 H이고;

[0071] R_3 및 R_5 는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_3 및 R_5 는 각각 H 또는 메틸이고;

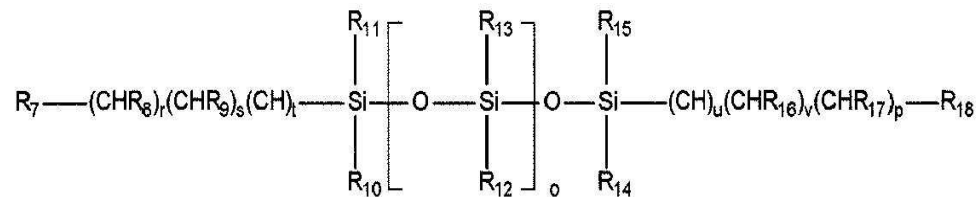
[0072] n 은 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50이고;

[0073] m 은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50이고;

[0074] w , x , y 및 z 는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있다.

[0075] 반복 유닛 B는 예를 들면, 하기 화학식 IIIa를 이용함으로써 기재될 수 있다:

[0076] [화학식 IIIa]



[0077]

[0078] R_7 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고;

[0079] R_{10} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R_{10} 내지 R_{15} 는 각각 메틸이고;

[0080] R_9 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_9 및 R_{16} 은 각각 H이고;

[0081] R_8 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_8 및 R_{17} 은 각각 H 또는 메틸이고;

[0082] o 는 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 100일 수 있고;

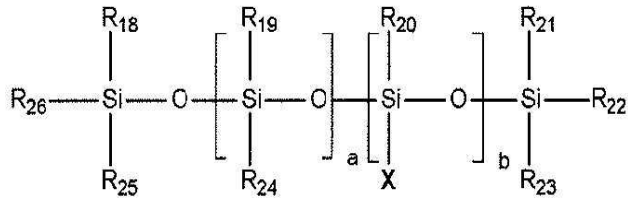
[0083] t 및 u 는 각각 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

[0084] s 및 v 는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;

[0085] p 및 r 은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이다.

[0086] 반복 유닛 B는 하기 화학식 IIIb를 이용함으로써 기재될 수도 있다:

[0087] [화학식 IIIb]



[0088]

[0089] 상기 식에서,

[0090] R_{22} 및 R_{26} 은 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), O-알릴($-O-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고;

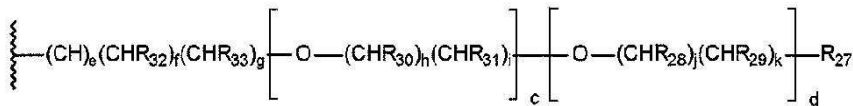
[0091] R_{18} 내지 R_{21} 및 R_{23} 내지 R_{25} 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), O-알릴($-O-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R_{18} 내지 R_{21} 및 R_{23} 내지 R_{25} 는 각각 메틸이고;

[0092] a는 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;

[0093] b는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고;

[0094] X는 하기 구조(화학식 IIIc)를 가진다:

[0095] [화학식 IIIc]



[0096]

[0097] [상기 식에서,

[0098] R_{27} 은 OH, O-알킬, O-알릴($-O-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), O-페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R_{27} 은 OH, O-메틸 또는 O-부틸이고;

[0099] R_{28} , R_{30} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_{28} , R_{30} 및 R_{32} 는 각각 H이고;

[0100] R_{29} , R_{31} 및 R_{33} 은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R_{29} , R_{31} 및 R_{33} 은 각각 H 또는 메틸이고;

[0101] c는 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0102] d는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0103] e는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

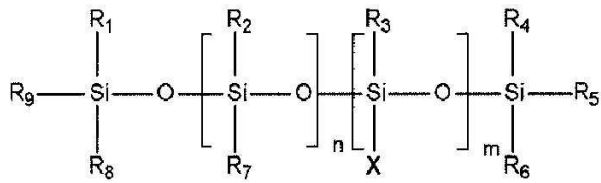
[0104] f는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;

[0105] g는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;

[0106] h, i, j 및 k는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있다].

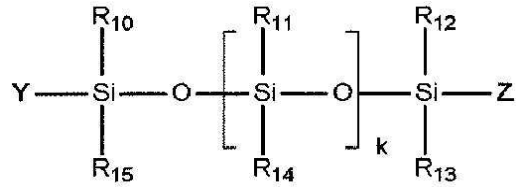
[0107] 분지된 폴리실록산-폴리아일렌 옥사이드 그래프트 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 IV 또는 IVa의 중합체이다:

[0108] [화학식 IV]



[0109]

[0110] [화학식 IVa]

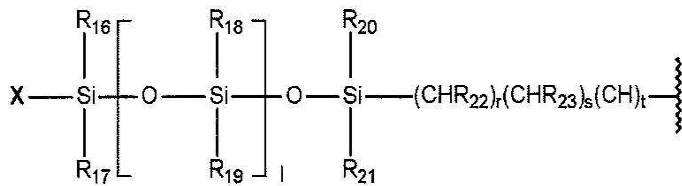


[0111]

[0112] 상기 식들에서,

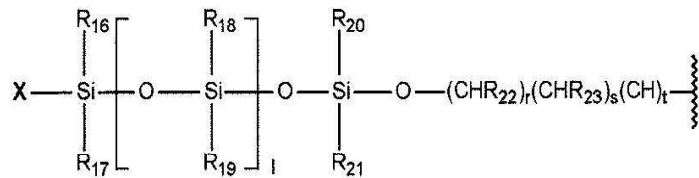
[0113] R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R_1 내지 R_{15} 는 각각 메틸이되, R_1 내지 R_{15} 중 하나 이상은 하기 화학식 IVb 내지 IVg 중 하나이고:

[0114] [화학식 IVb]



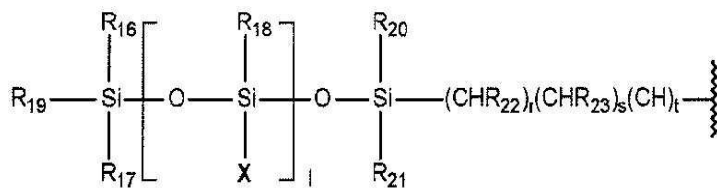
[0115]

[0116] [화학식 IVc]



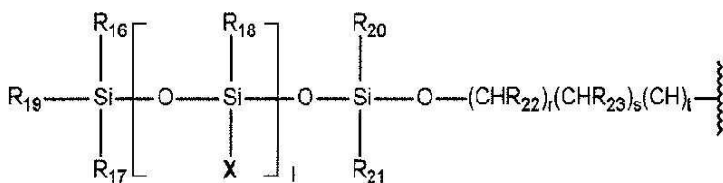
[0117]

[0118] [화학식 IVd]



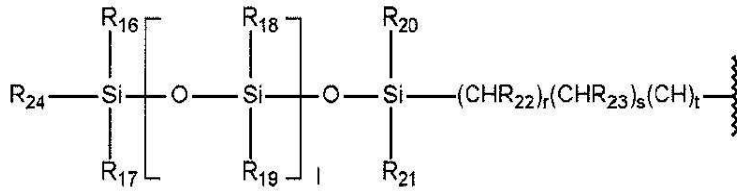
[0119]

[0120] [화학식 IVe]



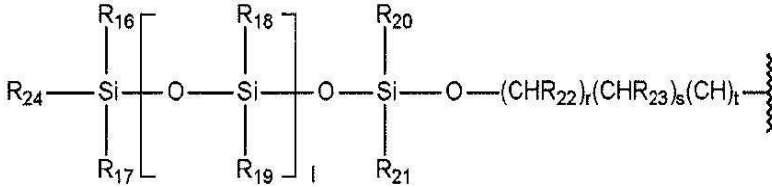
[0121]

[0122] [화학식 IVf]



[0123]

[0124] [화학식 IVg]



[0125]

[0126] [상기 식들에서,

[0127] R₁₆ 내지 R₂₁ 및 R₂₄는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂), O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), 페닐 또는 알킬 에스터일 수 있고, 바람직하게는 R₁₆ 내지 R₂₁ 및 R₂₄는 각각 메틸이고;

[0128] R₂₃은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₂₃은 H이고;

[0129] R₂₂는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₂₂는 H 또는 메틸이고;

[0130] t는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

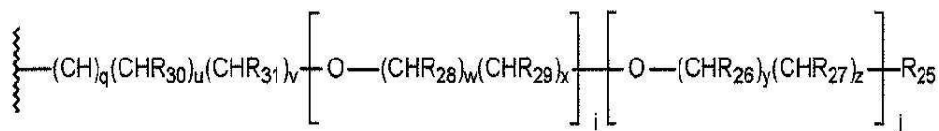
[0131] s는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;

[0132] r은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;

[0133] l은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10이다.];

[0134] X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 하기 화학식 IVh를 가질 수 있고:

[0135] [화학식 IVh]



[0136]

[0137] [상기 식에서,

[0138] R₂₅는 OH, O-알킬, O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), O-페닐 또는 알킬 에스터일 수 있고, 바람직하게는 R₂₅는 OH, O-메틸 또는 O-부틸이고;

[0139] R₂₆, R₂₈ 및 R₃₀은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₂₆, R₂₈ 및 R₃₀은 각각 H이고;

[0140] R₂₇, R₂₉ 및 R₃₁은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₂₇, R₂₉ 및 R₃₁은 각각 H 또는 메틸이고;

[0141] i는 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0142] j는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0143] q는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

[0144] u는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;

[0145] v는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;

[0146] w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있다.];

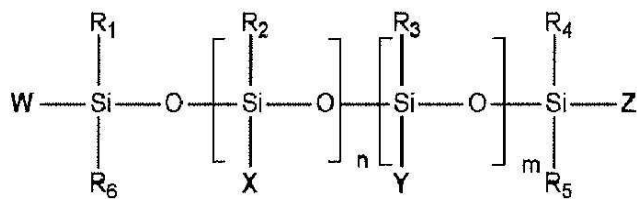
[0147] n은 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;

[0148] k는 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;

[0149] m은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10이다.

[0150] 폴리에스터, (플루오르화된) (폴리)알킬 또는 (플루오르화된) 폴리알킬레이트 측쇄를 가진 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 V의 중합체이다:

[0151] [화학식 V]

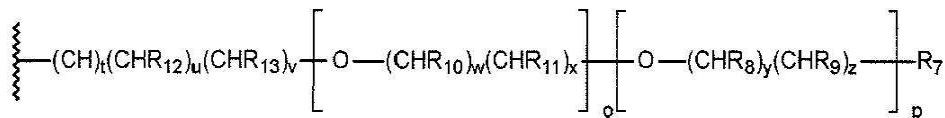


[0152]

[0153] 상기 식에서,

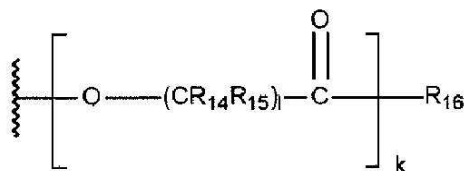
[0154] W, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 하기 화학식 Va, Vb, Vc 또는 Vd일 수 있거나, H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂)일 수 있고:

[0155] [화학식 Va]



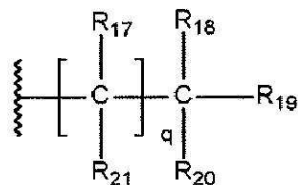
[0156]

[0157] [화학식 Vb]



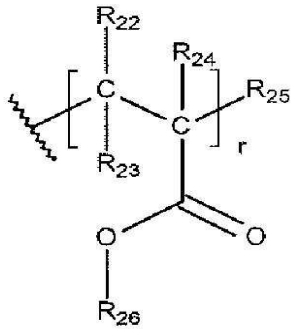
[0158]

[0159] [화학식 Vc]



[0160]

[0161] [화학식 Vd]



[0162]

[0163] [상기 식들에서,

[0164] R₇은 OH, O-알킬, O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), O-페닐 또는 알킬 에스테릴 수 있고, 바람직하게는 R₇은 OH, O-메틸 또는 O-부틸이고;

[0165] R₈, R₁₀ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₈, R₁₀ 및 R₁₂는 각각 H이고;

[0166] R₉, R₁₁ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₉, R₁₁ 및 R₁₃은 메틸이고;

[0167] o는 0 내지 100, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0168] p는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 40이고;

[0169] t는 0 또는 2, 바람직하게는 0이고;

[0170] u는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 3이고;

[0171] v는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0이고;

[0172] w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고, 동일할 수 있고;

[0173] R₁₄ 내지 R₁₆은 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂)일 수 있고;

[0174] l은 1 내지 20일 수 있고;

[0175] k는 1 내지 1000일 수 있고;

[0176] R₁₇ 내지 R₂₁은 각각 독립적으로 H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂)일 수 있고;

[0177] q는 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 100, 보다 바람직하게는 1 내지 20일 수 있고;

[0178] R₂₂ 및 R₂₃은 각각 독립적으로 H 또는 F일 수 있고;

[0179] R₂₄는 H, F 또는 메틸일 수 있고;

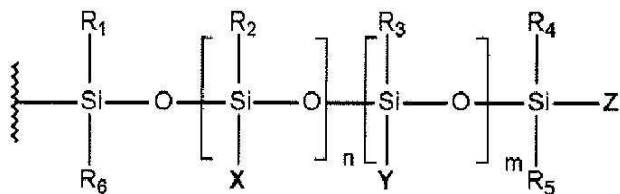
[0180] R₂₅는 H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂), O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 (폴리)알킬렌 옥사이드(-(CR₂₇H-CH₂-O)_s-R₂₈)(이때, s = 1 내지 1000)일 수 있고, 이때 R₂₇ 및 R₂₈은 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), 바람직하게는 H 또는 메틸일 수 있고;

[0181] R₂₆은 H, 알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 (폴리)알킬렌 옥사이드(-(CR₂₇H-CH₂-O)_s-R₂₈)(이때, s = 1 내지 1000)일 수 있고, 이때 R₂₇ 및 R₂₈은 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴(-(CH₂)-CH=CH₂) 또는 O-알릴(-O-(CH₂)-CH=CH₂), 바람직하게는 H 또는 메틸일 수 있고;

[0182] r은 1 내지 1000일 수 있다.];

[0183] R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 H, 알킬 $(-(CH_2)_nCH_3 (n = 0 \text{ 내지 } 20))$, OH, O-알킬, 알릴 $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ 또는 O-알릴 $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ 일 수 있거나, 과다구조에서와 동일한 가능한 모이어티를 가진 하기 구조(화학식 Ve)의 분지점일 수 있고:

[0184] [화학식 Ve]



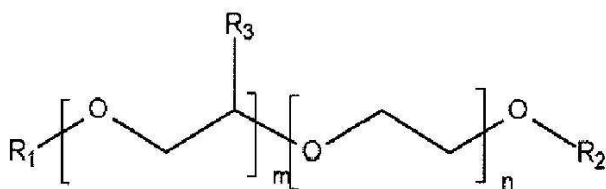
[0185]

[0186] n 은 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 500, 보다 바람직하게는 1 내지 100이고;

[0187] m 은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10이다.

[0188] 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 VI의 중합체이다:

[0189] [화학식 VI]



[0190]

[0191] 상기 식에서,

[0192] R_1 은 H, 알킬, 알릴 $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ 또는 알킬 에스터, 바람직하게는 H 또는 알킬, 보다 바람직하게는 H일 수 있고;

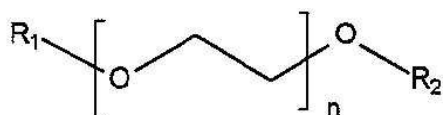
[0193] R_2 는 H, 알킬, 알릴 $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ 또는 알킬 에스터, 바람직하게는 H 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬일 수 있고;

[0194] R_3 은 H, 메틸, 에틸 또는 페닐, 바람직하게는 메틸일 수 있고;

[0195] n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 5일 수 있다.

[0196] 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체는 일반 구조 AB, BA, ABA, BAB, ABAB, BABA, ABABA, BABAB, AABBB, BBAAA, AABBA, BBAAB, 및 반복 유닛 A 및 B의 추가 규칙적인 서열의 중합체이고, 이때 상기 반복 유닛 A 및 B 중 반복 유닛 A는 예를 들면, 하기 화학식 VII을 이용함으로써 기재된다:

[0197] [화학식 VII]



[0198]

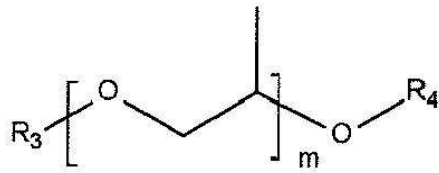
[0199] 상기 식에서,

[0200] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, 알릴 $(-(CH_2)-CH=CH_2)$ 또는 알킬 에스터일 수 있고;

[0201] n 은 0 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 5일 수 있다.

[0202] 반복 유닛 B는 예를 들면, 하기 화학식 VIIa를 이용함으로써 기재된다:

[0203] [화학식 VIIa]



[0204]

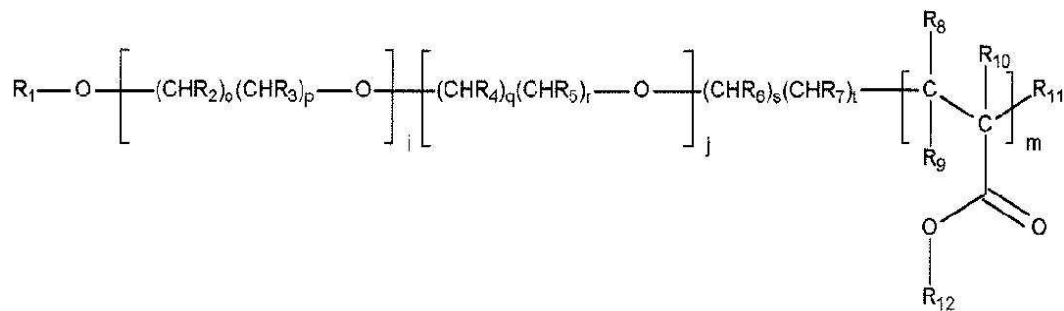
[0205] 상기 식에서,

[0206] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 알킬 에스터일 수 있고;

[0207] m 은 0 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 5일 수 있다.

[0208] 폴리알킬렌 옥사이드-폴리(메트)아크릴레이트 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 VIII의 중합체이다:

[0209] [화학식 VIII]



[0210]

[0211] 상기 식에서,

[0212] R_1 내지 R_7 은 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), O-알릴($-(\text{O})-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 알킬 에스터일 수 있고;

[0213] i 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 1000일 수 있고;

[0214] j 는 0 내지 1000일 수 있고;

[0215] s 및 t 는 각각 독립적으로 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6일 수 있고;

[0216] o , p , q 및 r 은 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고;

[0217] R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 H 또는 F일 수 있고;

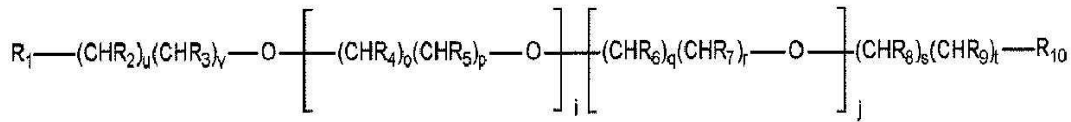
[0218] R_{10} 은 H, F 또는 메틸일 수 있고;

[0219] R_{11} 은 H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), O-알릴($-(\text{O})-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 (폴리)알킬렌 옥사이드($-(\text{CR}_{13}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}_{14}$)(이때, $n = 1$ 내지 1000)일 수 있고, 이때 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 H, 알킬, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 O-알릴($-(\text{O})-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), 바람직하게는 H, 메틸, 에틸 또는 OH일 수 있고;

[0220] R_{12} 는 H, 알킬, 분지쇄 알킬(C_4-C_{20}), 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 (폴리)알킬렌 옥사이드($-(\text{CR}_{13}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}_{14}$)(이때, $n = 1$ 내지 1000)일 수 있고, 이때 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 H, 알킬, O-알킬, 알릴($-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 O-알릴($-(\text{O})-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$), 바람직하게는 H, 메틸, 에틸 또는 OH일 수 있다.

[0221] 폴리(알킬렌 옥사이드)-폴리(메트)아크릴레이트 블록 공중합체는 예를 들면, 일반 구조 ABA, BAB, ABAB, BABA, ABABA, BABAB, AABBB, BBAAA, AABBA, BBAAB, 및 반복 유닛 A 및 B의 추가 규칙적인 서열의 중합체를 지칭하고, 이때 상기 반복 유닛 A 및 B 중 반복 유닛 A는 예를 들면, 하기 화학식 IX를 이용함으로써 기재된다:

[0222] [화학식 IX]



[0223]

[0224] 상기 식에서,

[0225] R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 반복 유닛 A 또는 B, H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$)일 수 있고;

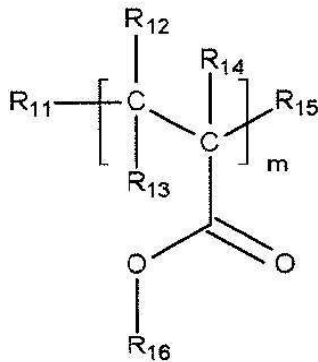
[0226] i 및 j 는 각각 독립적으로 0 내지 1000일 수 있고;

[0227] s , t , u 및 v 는 각각 독립적으로 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6일 수 있고;

[0228] o , p , q 및 r 은 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있다.

[0229] 반복 유닛 B는 예를 들면, 하기 화학식 IXa를 이용함으로써 표시된다:

[0230] [화학식 IXa]



[0231]

[0232] 상기 식에서,

[0233] R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 H 또는 F일 수 있고;

[0234] R_{14} 는 H, F 또는 메틸일 수 있고;

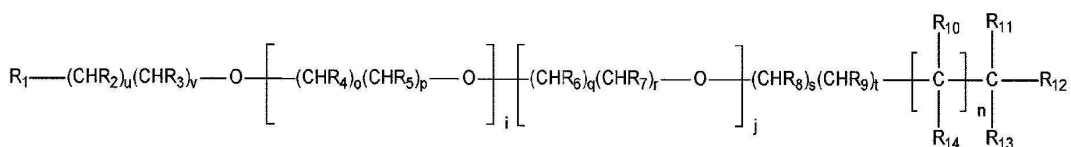
[0235] R_{11} 및 R_{15} 는 각각 반복 유닛 A 또는 B, H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$)일 수 있고;

[0236] R_{16} 은 H, 알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 (폴리)알킬렌 옥사이드($-(CR_{17}H-CH_2-O)_n-R_{18}$)(이때, $n = 1$ 내지 1000)일 수 있고, 이때 R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 H, 알킬, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$), 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 OH일 수 있고;

[0237] m 은 1 내지 1000일 수 있다.

[0238] 폴리알킬렌 옥사이드-(폴리)알킬 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 X의 중합체이다:

[0239] [화학식 X]



[0240]

[0241] 상기 식에서,

[0242] R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 알킬 에스터일 수 있고;

[0243] i 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1000일 수 있고;

[0244] j는 0 내지 1000일 수 있고;

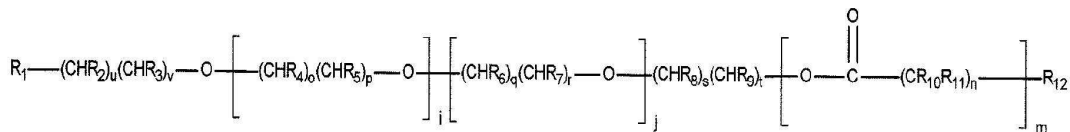
[0245] s, t, u 및 v는 각각 독립적으로 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6일 수 있고;

[0246] o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고;

[0247] R_{10} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$)일 수 있다.

[0248] (플루오르화된) 알킬 에스터-폴리알킬렌 옥사이드 공중합체는 예를 들면, 하기 화학식 XI의 중합체이다:

[0249] [화학식 XI]



[0250]

[0251] 상기 식에서,

[0252] R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$), O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 알킬 에스터일 수 있고;

[0253] i는 1 내지 1000일 수 있고;

[0254] j는 0 내지 1000일 수 있고;

[0255] s, t, u 및 v는 각 독립적으로 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 12일 수 있고;

[0256] o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1일 수 있고;

[0257] R_{10} 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 H, F, 알킬, OH, O-알킬, 알릴($-(CH_2)-CH=CH_2$) 또는 O-알릴($-O-(CH_2)-CH=CH_2$)일 수 있고;

[0258] n은 1 내지 20일 수 있고;

[0259] m은 1 내지 1000일 수 있다.

[0260] 고도로 분지된 폴리알킬렌 옥사이드는 예를 들면, 유럽 특허 제1 141 083호; 독일 특허 제102 11 664호; 국제 특허출원 공개 제WO 00/56802호, 제WO 03/062306호, 제WO 96/19537호, 제WO 03/54204호, 제WO 03/93343호, 제WO 05/037893호 및 제WO 04/020503호; 독일 특허 제10 2004 026 904호; 국제 특허출원 공개 제WO 99/16810호 및 제WO 05/026234호; 및 독일 특허 제10 2005 009 166호에 기재된 중합체들이다.

[0261] 팽윤-시드는 60 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%의 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체 및 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 에틸렌계 불포화 친수성 단량체를 포함한다.

[0262] 시드 및 팽윤-시드를 포함하는 코어 단계 중합체의 비팽윤된 상태에서 평균 입자 크기는 50 내지 300 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.

[0263] 팽윤-시드의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들면, 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 부타다이엔, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산 또는 메타크릴산의 (C_1 - C_{20})알킬 또는 (C_3 - C_{20})알케닐 에스터, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 팔미틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 하이드록실 함유 단량체, 특히 C_1 - C_{10} 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트,

예컨대, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트이다.

[0264] 팽윤-시드의 에틸렌계 불포화 친수성 단량체는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴오일옥시프로피온산, 메타크릴오일옥시프로피온산, 아크릴오일옥시아세트산, 메타크릴오일옥시아세트산, 크로톤산, 아코니트산, 이타콘산, 모노메틸 말레에이트, 말레산, 모노메틸 이타코네이트, 말레산 무수물, 푸마르산, 모노메틸 푸마레이트, 이타콘산 무수물, 및 아마씨유 지방산, 예컨대, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산, 및 추가 지방산, 예컨대, 리시놀레산, 팔미톨레산, 엘라이드산, 박센산, 이코센산, 세톨레산, 예룩산, 너본산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산이다.

[0265] 외피 단계 중합체는 50 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다.

[0266] 외피 단계 중합체의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들면, 스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐톨루엔, 에틸렌, 부타다이엔, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산 또는 메타크릴산의 (C_1 - C_{20})알킬 또는 (C_3 - C_{20})알케닐, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 팔미틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 하이드록실 함유 단량체, 특히 C_1 - C_{10} 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴아미드, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트이다.

[0267] 외피 단계 중합체는 코어 단계 중합체를 둘러싸고 양성자화된 상태에서 Fox 방정식에 의해 측정된 -60°C 내지 120°C 의 유리 전이 온도를 가진다.

[0268] 비팽윤된 상태에서 코어 단계 중합체 및 외피 단계 중합체로 구성된 코어-셸 중합체의 입자 크기는 60 내지 1000 nm, 바람직하게는 60 내지 500 nm이다.

[0269] 중합이 수성 용액 또는 희석액에서 수행될 때, 단량체는 중합 전에 또는 동안에 염기에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 중화될 수 있다. 유용한 염기는 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리성 토금속 화합물, 예컨대, 나트륨 하이드록사이드, 칼륨 하이드록사이드, 칼슘 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 나트륨 카보네이트; 암모니아; 일차 아민, 이차 아민 및 삼차 아민, 예컨대, 에틸아민, 프로필아민, 모노이소프로필아민, 모노부틸아민, 헥실아민, 에탄올아민, 다이메틸아민, 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민, 트라이부틸아민, 트라이에탄올아민, 다이메톡시에틸아민, 2-에톡시에틸아민, 3-에톡시프로필아민, 다이메틸에탄올아민, 다이이소프로판올아민, 모르폴린, 에틸렌다이아민, 2-다이에틸아미노에틸아민, 2,3-다이아미노프로판, 1,2-프로필렌다이아민, 다이메틸아미노프로필아민, 네오펜탄다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 4,9-다이옥사도데칸-1,12-다이아민, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0270] (i)에서 사용된 에틸렌계 불포화 친수성 단량체는 바람직하게는 중합 전에 또는 동안에 중화되지 않는다.

[0271] 언급된 염기들 중 하나 이상을 사용하여 (ii)에서 언급된 중화 단계를 수행함으로써 코어를 팽윤시킨 후 중공 유기 입자를 형성한다.

[0272] (ii)에서 언급된 중화를 위해 나트륨 하이드록사이드, 암모니아, 트라이에탄올아민 및 다이에탄올아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0273] 생성된 입자를 염기로 7.5 이상의 pH까지 중화시키는 단계인 (ii)에서 언급된 단계가 코어-셸 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체의 존재 하에 수행될 때, 상기 단계는 하기 조건 하에 수행될 수 있다:

[0274] (a) 상기 가소화 단량체가 동중중합되지 않을 때,

[0275] (b) 181°C 미만, 바람직하게는 95°C 미만의 천장 온도(ceiling temperature)를 가진 가소화 단량체가 존재할 때,

[0276] (c) 중합이 억제제 또는 환원제의 혼합에 의해 중단된 후, 또는

- [0277] (d) 개시제의 총량이 외피 단계 중합체의 단지 0.5 중량% 이하이고 외피 단계 중합체의 단량체를 혼합하는 것을 시작하기 전에 혼합되거나 외피 단계 중합체의 단량체 혼합의 처음 50% 동안에만 혼합될 때.
- [0278] (ii)에서 언급된 중화는 실질적인 중합이 일어나는 조건 하에 수행될 수도 있다.
- [0279] 동중중합은 자유 라디칼 에멀전 중합의 조건 하에서의 스티렌의 중합 속도의 10% 이상에 상응하는 중합 속도로 이 조건 하에 한 단량체만을 중합시켜 한 반복 유닛만을 포함하는 한 중합체를 형성하는 것을 지칭하는 것으로서 이해되어야 한다.
- [0280] 상당한 자유 라디칼 유동이 여전히 검출될 수 있는 조건 하에 임의의 동중중합을 나타내지 않는 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체의 예는 말레산 무수물, 스티렌 및 α -메틸스티렌이다.
- [0281] 181°C 미만, 바람직하게는 95°C 미만의 천장 온도를 가진 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체는 예를 들면, α -메틸스티렌, 2-페닐-아크릴산/아트프로산의 에스터(예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸), 2-메틸-2-부텐, 2,3-다이메틸-2-부텐, 1,1-다이페닐에텐 및 메틸 2-tert-부틸 아크릴레이트, 및 문헌(J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd Edition, II/316ff)에서 언급된 추가 단량체이다.
- [0282] 가소화 단량체를 중합시킬 정도의 상당한 자유 라디칼 유동이 없도록 보장하기 위한 다양한 방식들, 예컨대, 하나 이상의 중합 억제제의 혼합, 하나 이상의 환원제의 혼합, 자유 라디칼이 임의의 인식가능한 수로 더 이상 존재하지 않을 때까지 충분한 기간 동안의 기다림, 종결 보장, 자유 라디칼의 반응성뿐만 아니라 열분해에 의한 새로운 자유 라디칼의 형성도 제한하기 위한 반응기 내용물의 냉각, 및 이들의 조합이 존재한다.
- [0283] 한 바람직한 방식은 하나 이상의 중합 억제제, 예를 들면, N,N-다이에틸하이드록실아민, N-니트로소다이페닐아민, 2,4-다이니트로페닐하이드라진, p-페닐렌다이아민, 페노티아진, 알로-옥시멘, 트라이에틸 포스파이트, 4-니트로소페놀, 2-니트로페놀, p-아미노페놀, 4-하이드록시-TEMPO(4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리다일옥시 자유 라디칼로서도 공지되어 있음), 하이드로퀴논, p-메톡시하이드로퀴논, tert-부틸-p-하이드로퀴논, 2,5-다이-tert-부틸-p-하이드로퀴논, 1,4-나프탈렌다이올, 4-tert-부틸-1-카테콜, 구리 설페이트, 구리 니트레이트, 크레졸 및 페놀의 혼합을 포함한다.
- [0284] 전형적인 환원제는 환원 효과를 가진 황 화합물, 예를 들면, 알칼리 금속 및 암모늄 화합물의 바이설파이트, 설파이트, 설피네이트, 티오설파이트, 다이티오나이트 및 테트라티오네이트, 및 이들의 부가물, 예컨대, 나트륨 하이드록시메틸설피네이트 및 아세톤 바이설파이트, 및 환원 폴리하이드록실 화합물, 예컨대, 탄수화물 및 이의 유도체, 예를 들면, 아스코르브산, 이소아스코르브산 및 이들의 염(예를 들면, 나트륨 에리스로베이트)이다.
- [0285] 중합 억제제 또는 환원제는 사용되는 경우 본질적으로 임의의 중합을 중단시키기에 효과적인 양, 일반적으로 중합체 고체를 기준으로 25 내지 5000 백만분율("ppm"), 바람직하게는 50 내지 3500 ppm으로 첨가된다. 중합 억제제(들) 또는 환원제(들)는 바람직하게는 외피 단계 중합체가 중합된 온도 이하의 온도에서 다단계 중합체가 존재하는 동안 첨가된다.
- [0286] (ii)가 가소화 단량체의 존재 하에 수행될 때, 용어 "가소화 단량체"는 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 부타다이엔, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산 또는 메타크릴산의 (C_1 - C_{20})알킬 또는 (C_3 - C_{20})알케닐 에스터, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 팔미틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 2-페닐아크릴산/아트프로산의 에스터(예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸), 2-메틸-2-부텐, 2,3-다이메틸-2-부텐, 1,1-다이페닐에텐, 1,2-다이페닐에텐, 메틸 2-tert-부틸 아크릴레이트 또는 말레산 무수물을 의미하는 것으로서 이해되어야 한다. 바람직하게는, 스티렌 또는 α -메틸스티렌이 가소화 단량체로서 사용된다.
- [0287] 염기의 혼합 후에 추가 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 혼합하거나 혼합하지 않으면서 비이온성 에틸렌계 불포화 가소화 단량체(iii)를 중합시킬 수 있다.
- [0288] 추가 셀도 하나 이상의 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다.
- [0289] 비이온성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들면, 스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐톨루엔, 에틸렌, 부타다이엔, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산

또는 메타크릴산의 (C_1-C_{20})알킬 또는 (C_3-C_{20})알케닐 에스터, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 팔미틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 하이드록실 함유 단량체, 특히 C_1-C_{10} 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴아미드, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트이다.

[0290] 본 발명에 따라 수득될 수 있는 중합체가 페인팅에 사용되는 경우 평균 최종 입자 크기는 100 내지 600 nm이어야 하지만, 종이 및 화장품에서 사용되는 경우 평균 최종 입자 크기는 200 내지 2500 nm이어야 하고, 발포체에서 사용되는 경우 평균 최종 입자 크기는 300 내지 800 nm이어야 한다.

[0291] 페인트에서 통상적으로 사용되는 안료, 구체적으로 TiO_2 은 본원에 기재된 중합체 분산액에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 대체될 수 있다. 이 유형의 페인트는 전형적으로 특히 물, 증점제, 염기, 안료 분산제, 회합 증점제(associative thickener), 소포제, 살생물제(biocide), 결합제 및 필름 형성 보조제를 포함한다.

[0292] 중공 입자 분산액은 예를 들면, 우레아-포름알데하이드 및 멜라민-포름알데하이드를 포함하는 페놀레이트 및 아미노플라스트를 포함하는 수지성 축합 생성물로 구성된 다른 코팅제에서 유사한 용도로 사용될 수도 있다. 수분산성 알키드, 폴리우레탄, 폴리에스터, 에틸-비닐 아세테이트 및 스티렌-부타다이엔을 기체로 한 추가 코팅제에서도 유사하게 사용될 수 있다.

[0293] 종이 코팅제에서 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 유기 안료의 사용은 종이 광택의 증가를 유발한다. 이것은 무기 안료와 달리 압력 하에 변형될 수 있는 외피에 기인한다. 종이 프린트 품질도 향상된다. 무기 안료 대신 본원에 기재된 유기 안료의 대용은 코팅 밀도를 낮추어, 보다 가벼운 중량의 종이를 초래한다.

[0294] 화장품에서, 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 유기 안료는 예를 들면, 광보호의 수준을 증강시키기 위해 선크림에서 사용될 수 있다. 현저한 광 산란 성질은 UV 방사선이 선크림 중의 UV 활성 물질에 의해 흡수될 가능성을 증가시키는 데에 기여한다.

[0295] 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 유기 안료는 발포체, 작물 보호제, 열가소성 성형 화합물 및 액체 잉크에서도 사용될 수 있다.

[0296] 중합체는 통상의 에멀전 중합 방법을 통해 수득될 수 있다. 산소의 부재 하에, 보다 바람직하게는 질소의 스트림에서 작동하는 것이 바람직하다. 통상의 장치가 중합 절차를 위해 사용되고, 그 예로는 교반된 탱크, 교반된 탱크 캐스케이드(cascade), 고온고압멸균기(autoclave), 관형 반응기 및 혼련기가 있다. 중합은 용매 또는 희석제 매질, 예를 들면, 톨루엔, o-크실렌, p-크실렌, 쿠멘, 클로로벤젠, 에틸벤젠, 알킬 방향족의 기술 등급 혼합물, 사이클로헥산, 기술 등급 지방족 혼합물, 아세톤, 사이클로헥산, 테트라하이드로푸란, 다이옥산, 글리콜 및 글리콜 유도체, 폴리알킬렌 글리콜 및 이의 유도체, 다이에틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 메틸 아세테이트, 이소프로판올, 에탄올, 물 또는 혼합물, 예를 들면, 이소프로판올-물 혼합물에서 수행될 수 있다.

[0297] 중합은 20℃ 내지 300℃, 바람직하게는 50℃ 내지 200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0298] 중합은 바람직하게는 자유 라디칼을 형성하는 화합물의 존재 하에 수행된다. 이 화합물은 중합에 사용된 단량체를 기준으로 30 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 비율로 요구된다. 다성분 개시제 시스템(예를 들면, 환원산화 개시제 시스템)의 경우, 상기 구체적인 중량은 총 성분을 기준으로 한다.

[0299] 유용한 중합 개시제는 예를 들면, 퍼록사이드, 하이드로퍼록사이드, 퍼록소다이설페이트, 퍼카보네이트, 퍼록시 에스터, 과산화수소 및 아조 화합물을 포함한다. 수용성 또는 수불용성을 나타낼 수 있는 개시제의 예는 과산화수소, 다이벤조일 퍼록사이드, 다이사이클로헥실 퍼록시다이카보네이트, 다이라우로일 퍼록사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼록사이드, 다이-tert-부틸 퍼록사이드, 아세틸아세톤 퍼록사이드, tert-부틸 하이드로퍼록사이드, 쿠멘 하이드로퍼록사이드, tert-부틸 페네오데카노에이트, tert-아밀 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼피발레이트, tert-부틸 페네오헥사노에이트, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 페벤조에이트, 리튬 퍼록소다이설페이트, 나트륨 퍼록소다이설페이트, 칼륨 퍼록소다이설페이트, 암모늄 퍼록소다이설페이트, 아조다이이소부티로니

트릴, 2,2'-아조비스(2-아미다아노프로판)다이하이드로클로라이드, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이다.

- [0300] 개시제는 단독으로 사용될 수 있거나 각각 또는 서로 혼합된 상태로, 예를 들면, 과산화수소와 나트륨 퍼록소다이설페이트의 혼합물로 사용될 수 있다. 수성 매질에서의 중합은 바람직하게는 수용성 개시제를 사용한다.
- [0301] 익숙한 환원산화 개시제 시스템도 중화 개시제로서 사용될 수 있다. 이 유형의 환원산화 개시제 시스템은 환원산화 공-개시제, 예를 들면, 환원 효과를 가진 황 화합물, 예를 들면, 알칼리 금속 및 암모늄 화합물의 바이설파이트, 설파이트, 설파네이트, 티오설페이트, 다이티오나이트 및 테트라티오네이트, 및 이들의 부가물, 예컨대, 나트륨 하이드록시메틸설파네이트 및 아세톤 바이설파이트, 및 아스코르브산, 이소아스코르브산 및 나트륨 에리쓰로베이트와 조합된 하나 이상의 퍼록사이드 함유 화합물을 포함한다. 따라서, 퍼록소다이설페이트와 알칼리 금속 또는 암모늄 하이드로겐설파이트의 조합물이 사용될 수 있고, 그 예로는 암모늄 다이설파이트와 조합된 암모늄 퍼록소다이설페이트가 있다. 퍼록사이드 함유 화합물 대 환원산화 공-개시제의 비는 30:1 내지 0.05:1이다.
- [0302] 전이 금속 촉매도 상기 개시제 및/또는 환원산화 개시제 시스템과 함께 사용될 수 있고, 그 예로는 철, 코발트, 니켈, 구리, 바나듐 및 망간의 염이 있다. 유용한 염은 예를 들면, 철(II) 설페이트, 코발트(II) 클로라이드, 니켈(II) 설페이트, 구리(I) 클로라이드 또는 다른 수용성 철-킬레이트 착물, 예컨대, $K[Fe(III)EDTA]$ 또는 $Na[Fe(III)-EDTA]$ 을 포함한다. 환원 전이 금속 염은 중합될 단량체 또는 어느 한 단계에서 중합될 단량체를 기준으로 0.1 내지 1000 ppm의 농도로 사용된다. 따라서, 과산화수소와 철(II) 염의 조합물이 사용될 수 있고, 그 예로는 0.1 내지 500 ppm의 모어(Mohr) 염과 조합된 0.5% 내지 30%의 과산화수소가 있다.
- [0303] 유사하게, 유기 용매에서의 중합은 상기 언급된 개시제와 환원산화 공-개시제 및/또는 전이 금속 촉매를 병용할 수 있고, 그 예로는 벤조인, 다이메틸아닐린, 아스코르브산, 및 중금속, 예컨대, 구리, 코발트, 철, 망간, 니켈 및 크로뮴의 유기가용성 착물이 있다. 본원에서 환원산화 공-개시제 및/또는 전이 금속 촉매의 통상적으로 사용되는 양은 사용된 단량체의 양을 기준으로 통상적으로 약 0.1 내지 1000 ppm이다.
- [0304] 반응 혼합물이 처음에 중합을 위한 온도 범위의 하한에서 중합된 후 보다 높은 온도에서 완전히 중합되는 경우, 적절한 농도의 자유 라디칼이 모든 온도 범위 내에서 사용될 수 있도록 상이한 온도에서 분해되는 2개 이상의 상이한 개시제들 또는 개시제 시스템들을 사용하거나, 퍼록사이드 함유 성분이 처음에 낮은 온도에서 공-개시제에 의해 활성화되고 공-개시제를 계속 필요로 하지 않으면서 보다 높은 온도에서 열적으로 분해되는 환원산화 개시제 시스템을 사용하는 것이 유리하다.
- [0305] 개시제가 단계적으로 첨가될 수도 있고/있거나, 개시제 첨가의 속도가 시간의 경과에 따라 변경될 수도 있다.
- [0306] 낮은 평균 분자량의 중합체를 수득하기 위해, 쇠 전달제의 존재 하에 공중합을 수행하는 것이 종종 유리하다. 이를 위해 사용되는 쇠 전달제는 통상의 쇠 전달제, 예를 들면, 유기 SH 함유 화합물, 예컨대, 2-머캅토에탄올, 2-머캅토프로판올, 머캅토아세트산, tert-부틸 머캅탄, n-옥틸 머캅탄, n-도데실 머캅탄 및 tert-도데실 머캅탄, C_1 - C_4 알데하이드, 예컨대, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 하이드록실암모늄 염, 예컨대, 하이드록실암모늄 설페이트, 포름산, 나트륨 바이설파이트, 차아인산 및/또는 이의 염, 또는 이소프로판올일 수 있다. 쇠 전달제는 일반적으로 단량체를 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 양으로 사용된다. 적합한 용매의 선택은 평균 분자량을 조절하는 또 다른 방식이다. 따라서, 벤질성 수소 원자를 가진 희석제의 존재 또는 이차 알코올, 예를 들면, 이소프로판올의 존재 하에서의 중합은 쇠 전달을 통한 평균 분자량의 감소를 유발한다.
- [0307] 낮은 또는 비교적 낮은 분자량의 중합체도 온도 및/또는 개시제 농도 및/또는 단량체 공급 속도의 변경을 통해 수득된다.
- [0308] 비교적 높은 분자량의 공중합체를 수득하기 위해, 가교연결제의 존재 하에 중합을 수행하는 것이 종종 유리하다. 이 가교연결제는 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 가진 화합물, 예를 들면, 적어도 이가 포화 알코올의 다이아크릴레이트 또는 다이메타크릴레이트, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이메타크릴레이트, 헥산다이올 다이아크릴레이트, 헥산다이올 다이메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이메타크릴레이트, 3-메틸펜탄다이올 다이아크릴레이트 및 3-메틸펜탄다이올 다이메타크릴레이트이다. 2개 초과 0H 기를 가진 알코올의 아크릴산 에스터 및 메타크릴산 에스터도 가교연결제로서 사용될 수 있고, 그 예로는 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레

이트 또는 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트가 있다. 가교연결체의 추가 클래스는 각각의 경우 200 내지 9000의 분자량을 가진 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 다이아크릴레이트 또는 다이메타크릴레이트를 포함한다. 다이아크릴레이트 또는 다이메타크릴레이트의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 글리콜은 바람직하게는 각각 400 내지 2000의 분자량을 가진다. 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 동중중합체뿐만 아니라, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 유닛의 무작위 분포를 포함하는, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 공중합체도 사용될 수 있다. 유사하게, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 올리고머가 가교연결체의 제조에 유용하고, 그 예로는 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 및/또는 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트가 있다

[0309] 유용한 가교연결체는 비닐 아크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 이타코네이트, 다이비닐 아디페이트, 부탄다이올 다이비닐 에테르, 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에테르, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 메틸알릴 메타크릴레이트, 다이알릴 프탈레이트, 트라이알릴 이소시아누레이트, 펜타에리스리톨 트라이알릴 에테르, 트라이알릴수크로스, 펜타알릴수크로스, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 다이비닐에틸렌우레아, 다이비닐프로필렌우레아, 다이비닐벤젠, 다이비닐다이옥산, 트라이알릴 시아누레이트, 테트라알릴실란, 테트라비닐실란 및 비스아크릴오일실록산 또는 폴리아크릴오일실록산(예를 들면, 에보닉 인더스트리스 아게(Evonik Industries AG)로부터의 테고머스(Tegomers)[®]도 포함한다.

[0310] 가교연결체는 바람직하게는 어느 한 단계에서 중합될 단량체를 기준으로 0.1 내지 70 중량%의 양으로 사용된다. 가교연결체는 모든 단계에서 첨가될 수 있다.

[0311] 단량체 소적 및/또는 중합체 입자를 계면 활성 보조 물질로 안정화시키는 것도 유리할 수 있다. 유화제 또는 보호 콜로이드가 전형적으로 이 목적을 위해 사용된다. 음이온성 유화제, 비이온성 유화제, 양이온성 유화제 및 양쪽성 유화제가 사용될 수 있다. 음이온성 유화제는 예를 들면, 알킬벤젠설포네이트, 알칼리성 토금속 알킬벤젠설포네이트, 설포화된 지방산, 설포화된 올레핀, 설포화된 다이페닐 에테르, 설포석시네이트, 지방 알코올 설페이트, 알킬페놀 설페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트, 지방 알코올 에테르 설페이트, 지방 알코올 포스페이트, 알킬페놀 포스페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 포스페이트, 알킬 폴리알킬렌 옥사이드 포스페이트 및 지방 알코올 에테르 포스페이트를 포함한다. 유용한 비이온성 유화제는 예를 들면, 알킬페놀 에톡실레이트, 일차 알코올 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트, 알칸올아미드 에톡실레이트 및 지방 아민 에톡실레이트를 포함한다. 유용한 양이온성 및/또는 양쪽성 유화제는 예를 들면, 사차화된 아미노알코올레이트, 알킬베타인, 알킬아미도베타인 및 설포베타인을 포함한다.

[0312] 전형적인 보호 콜로이드는 예를 들면, 독일 특허 제2 501 123호에 기재된 바와 같이 예를 들면, 셀룰로스 유도체, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 에테르, 전분 및 전분 유도체, 텍스트란, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐석신이미드, 폴리비닐-2-메틸석신이미드, 폴리비닐-1,3-옥사졸리드-온, 폴리비닐-2-메틸이미다졸린 및 말레산 및/또는 말레산 무수물 함유 공중합체를 포함한다. 알칼리성 토금속 알킬벤젠설포네이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0313] 유화제 또는 보호 콜로이드는 중합될 단량체를 기준으로, 또는 보다 정확하게는 어느 한 단계에서 중합될 단량체를 기준으로 통상적으로 0.05 내지 20 중량%의 농도로 사용된다. 중합은 다수의 버전들 중 어느 한 버전으로 회분 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 통상적으로, 단량체들 중 일부는 임의적으로 유화제, 보호 콜로이드 또는 추가 보조 물질의 존재 하에 임의적으로 적합한 희석제 또는 용매 중에 함유된 상태로 초기에 충전되고, 불활성화되고 원하는 중합 온도까지 가열된다. 그러나, 초기 충전은 적합한 희석제만을 포함할 수도 있다. 자유 라디칼 개시제, 추가 단량체 및 다른 보조 물질, 예를 들면, 쇄 전달제 또는 가교연결체는 정해진 시간 이내에 희석제에 각각 임의적으로 첨가된다. 공급 시간은 길이 면에서 상이하도록 선택될 수 있다. 예를 들면, 보다 긴 공급 시간은 단량체 공급보다는 개시제 공급을 위해 선택될 수 있다.

[0314] 중합체가 증기 휘발성 용매 또는 용매 혼합물에서 생성될 때, 수성 용액 또는 분산액이 이 방식으로 수득될 수 있도록 증기를 도입하여 용매를 제거할 수 있다. 중합체는 건조 작업을 통해 유기 희석제로부터 분리될 수도 있다.

[0315] 본 발명의 방법은 페인트에서 명확히 보다 높은 산란 효율을 전달함으로써 백색도에서의 명확한 개선을 전달한다. 상기 방법은 명확히 보다 큰 공극을 가진 입자도 제공한다. 중합체 입자의 백색도는 70 초과, 바람직하게

는 79 초과이다.

- [0316] 본 발명은 페인트, 종이 코팅제, 발포제, 작물 보호제, 액체 잉크, 열가소성 성형 화합물 및 화장품 조성물, 바람직하게는 페인트에 있어서 본 발명에 따라 수득될 수 있는 중합체 분산액의 용도를 추가로 제공한다.
- [0317] 본 발명은
- [0318] - 상기 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 하나 이상의 에멀전 중합체 입자,
- [0319] - 하나 이상의 필름 형성 중합체,
- [0320] - 임의적으로 유기(또는 무기) 충전제 및/또는 임의적으로 추가 유기(또는 무기) 안료,
- [0321] - 임의적으로 하나 이상의 통상의 보조제, 및
- [0322] - 물
- [0323] 을 포함하는 수성 조성물 형태의 페인트도 제공한다.
- [0324] 임의적으로 유용한 필름 형성 중합체는 순수한 아크릴레이트 중합체 및/또는 스티렌-아크릴레이트 중합체를 기제로 한 수성 에멀전 중합체를 포함할 뿐만 아니라, 페놀레이트 및 아미노플라스트를 포함하고 우레아-포름알데하이드 및 멜라민-포름알데하이드도 포함하는 수지성 축합 생성물로 구성된, 코팅제를 위한 임의의 추가 필름 형성 중합체도 포함한다. 유사하게, 수분산성 알키드, 폴리우레탄, 폴리에스터, 에틸-비닐 아세테이트 및 스티렌-부타다이엔을 기제로 한 추가 중합체를 사용할 수 있다.
- [0325] 클리어코트(clearcoat) 시스템에서 적합한 충전제는 예를 들면, 원하는 방식으로 광택을 실질적으로 감소시키기 위한 소광제(matting agent)를 포함한다. 소광제는 일반적으로 투명하고 유기 물질일 수 있을 뿐만 아니라 무기 물질일 수도 있다. 실리카를 기제로 한 무기 충전제가 가장 적합하고 상업적으로 광범위하게 입수될 수 있다. 예로는 더블유알 그레이스 앤드 컴파니(W.R. Grace & Company)의 사일로이드(Syloid)[®] 브랜드 및 에보닉 인더스트리스 아게의 아세매트(Acematt)[®] 브랜드가 있다. 유기 소광제는 예를 들면, 세라플로우르(Ceraflour)[®] 및 세라매트(Ceramatt)[®] 브랜드 하에 비와이케이-케미 게엠베하(BYK-Chemie GmbH), 및 듀테론 엠케이(Deuteron MK)[®] 브랜드 하에 듀테론 게엠베하(Deuteron GmbH)로부터 입수가 가능하다. 에멀전 페인트에 적합한 충전제는 알루미늄실리케이트, 예컨대, 장식, 실리케이트, 예컨대, 고령토, 활석, 운모, 마그네사이트, 알칼리성 토금속 카보네이트, 예컨대, 칼슘 카보네이트, 예를 들면, 방해석 또는 백악 형태의 칼슘 카보네이트, 마그네슘 카보네이트, 돌로마이트, 알칼리성 토금속 설페이트, 예컨대, 칼슘 설페이트, 규소 다이옥사이드 등을 추가로 포함한다. 미분된 충전제가 페인트에서 천연적으로 바람직하다. 충전제는 개별 성분으로서 사용될 수 있다. 그러나, 사실상 충전제 혼합물이 특히 유리한 것으로서 밝혀졌는데, 그 예로는 칼슘 카보네이트/고령토 및 칼슘 카보네이트/활석이 있다. 광택 페인트는 일반적으로 단지 최소량의 미분된 충전제를 포함하거나 충전제를 전혀 함유하지 않는다.
- [0326] 미분된 충전제는 은폐력을 향상시키고/시키거나 백색 안료를 절약하기 위해 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 충전제와 유색 안료의 블렌드가 색조의 은폐력 및 음영 깊이를 조절하기 위해 사용된다.
- [0327] 적합한 안료는 예를 들면, 무기 백색 안료, 예컨대, 바람직하게는 금홍석 형태의 티타늄 다이옥사이드, 바륨 설페이트, 아연 옥사이드, 아연 설페이트, 염기성 납 카보네이트, 안티몬 트라이옥사이드, 리쏘폰(아연 설페이트 + 바륨 설페이트) 또는 유색 안료, 예를 들면, 철 옥사이드, 탄소 블랙, 흑연, 아연 황색, 아연 녹색, 군청색 안료(ultramarine), 망간 흑색, 안티몬 흑색, 망간 자색, 프루시안(Prussian) 청색 또는 파리지안(Parisian) 녹색을 포함한다. 본 발명의 에멀전 페인트는 무기 안료 이외에 유기 유색 안료, 예를 들면, 세피아(sepia), 감보그(gambog), 카셀(Cassel) 갈색, 톨루이딘(toluidine) 적색, 파라레드(parared), 한사(Hansa) 황색, 인디고(indigo), 아조 안료, 안트라퀴노이드(anthraquinoid) 및 인디고이드(indigoid) 안료, 및 다이옥사진, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌, 이소인돌리논 및 금속-착물 안료도 포함할 수 있다. 바스프 에스이(BASF SE)로부터의 루코닐(Luconyl)[®] 브랜드, 예를 들면, 루코닐[®] 황색, 루코닐[®] 갈색 및 루코닐[®] 적색, 특히 투명한 버전도 유용하다.
- [0328] 통상의 보조제는 습윤화제 또는 분산제, 예컨대, 나트륨 폴리포스페이트, 칼륨 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 아크릴산 공중합체 또는 말레산 무수물 공중합체의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 폴리포스포네이트, 예컨대, 나트륨 1-하이드록시에탄-1,1-다이포스포네이트 및 나프탈렌설포산 염, 특히 이들의 나트륨 염을 포함한다.

다.

- [0329] 필름 형성 보조제, 증점제 및 소포제가 더 중요하다. 적합한 필름 형성 보조제는 예를 들면, 이스트만 케미칼스(Eastman Chemicals)로부터의 텍사놀(Texanol)[®], 및 예를 들면, 상표명 솔벤논(Solvenon)[®] 및 루솔반(Lusolvan)[®] 하에 바스프 에스이로부터 상업적으로 입수가 가능하고 상표명 다우와놀(Dowanol)[®] 하에 다우 케미칼스(Dow Chemicals)로부터 상업적으로 입수가 가능한 글리콜 에테르 및 에스테르를 포함한다. 양은 바람직하게는 전체 제제를 기준으로 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만이다. 용매 없이 전체적으로 제제화하는 것도 가능하다.
- [0330] 적합한 보조제는 유동 조절제, 소포제, 살생물제 및 증점제를 추가로 포함한다. 유용한 증점제는 예를 들면, 회합 증점제, 예컨대, 폴리우레탄 증점제를 포함한다. 증점제의 양은 바람직하게는 페인트 고체 함량을 기준으로 2.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1.5 중량% 미만의 증점제이다. 목재 페인트의 제제화에 대한 추가 설명은 문헌("Water-Based Acrylates for Decorative Coatings" by the authors M. Schwartz and R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6)에 상세히 기재되어 있다.
- [0331] 본 발명의 페인트는 통상적인 방식, 예를 들면, 붓질(brushing), 분무, 침지, 롤링 또는 나이프코팅(knifecoating)에 의해 기판에 도포될 수 있다.
- [0332] 하기 실시예는 본 발명의 한정을 위해 제공되는 것이 아니라 본 발명의 설명을 위해 제공된다.
- [0333] **실험 방법**
- [0334] 유리 전이 온도의 측정
- [0335] Fox 방정식(John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 1997)에 따라 이론적으로 계산하여 유리 전이 온도를 측정하였는데, 이때 카복실산 기를 가진 중합체의 경우 양성자화된 상태에서의 유리 전이 온도가 사용되었다.
- [0336] $1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb}$
- [0337] 상기 식에서,
- [0338] T_{ga} 및 T_{gb} = 중합체 "a" 및 "b"의 유리 전이 온도
- [0339] W_a 및 W_b = 중합체 "a" 및 "b"의 중량 분획
- [0340] 입자 크기의 측정
- [0341] 폴리머 랩스(Polymer Labs) 입자 크기 분포 분석기(PSDA)를 이용한 수력학적 분획화로 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 입자 크기를 측정하였다. 사용된 카트리지는 PL0850-1020 컬럼은 2 ml/분의 유속으로 작동되었다. 용출제 용액을 사용하여 샘플을 0.03 AU/ μ l의 흡수까지 희석시켰다.
- [0342] 샘플은 수력학적 직경에 따라 크기 배제 원칙에 의해 용출된다. 용출제는 탈이온수 중에 0.2 중량%의 도데실폴리(에틸렌 글리콜)에테르₂₃, 0.05 중량%의 나트륨 도데실설포네이트, 0.02 중량%의 나트륨 다이하이드로젠 포스페이트 및 0.02 중량%의 나트륨 아지드를 포함한다. pH는 5.8이다. 용출 시간은 폴리스티렌 보정 격자에 의해 보정된다. 측정 범위는 20 nm부터 1200 nm까지 확장된다. 검출은 254 nm의 파장에서 UV 검출기에 의해 달성된다.
- [0343] 입자 크기는 쿨터(Coulter) M4+ 입자 분석기를 이용함으로써 측정될 수도 있거나, 말번(Malvern) 고성능 입자 크기 측정기(HPPS)를 이용한 광자 상관관계 분광법(준탄성 광 산란 또는 동적 광 산란(DIN ISO 13321:2004-10)으로서도 공지되어 있음)에 의해 측정될 수도 있다.
- [0344] 백색도 측정을 위한 절차
- [0345] 6 g 양의 이하에 기재된 유색 페이스트 및 고체를 기준으로 0.312 g의 중공 입자 분산액을 용기 내로 칭량하고, 그 내부의 대기를 교반하지 않으면서 혼합물을 균질화한다. 200 μ m의 나이프 코팅기를 이용하여 이 혼합물의 필름을 0.9 cm/초의 속도로 흑색 중합체 포일(무광 선택, 제품 번호 13.41 EG 870934001, 베른트 슈베그만 게엠베하 앤드 컴파니 카게(Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG), D) 상에서 형성한다. 샘플을 23°C 및 40% 내지 50%의 상대습도에서 24시간 동안 건조한다. 그 후, 미놀타(Minolta) CM-508i 분광광도계를 이용하여 3개의 상이한

점들에서 백색도(11664-4:2012-06에 따른 Lab 유색 공간으로부터의 L 값)를 측정한다. 추후 마이크로미터 나사를 이용하여 코팅되지 않은 중합체 포일과의 차이 측정으로 착색된 필름 층의 상응하는 두께를 측정할 수 있도록 측정이 수행된 점을 표시한다. 평균 필름 두께 및 3회의 개별 측정들로부터의 평균 백색도를 산출한 후, 수득된 백색도 수준을 선형 외삽으로 50 μm 의 건조 필름 두께까지 최종적으로 표준화한다. 이를 위해 필요한 보정은 표준 중공 입자 분산액의 백색도를 약 30 내지 60 μm 의 건조 필름 두께 범위 내에서 측정함으로써 수행되었다.

[0346] 유색 페이스트의 제조

[0347] 용기를 먼저 185 g의 물로 충전한 후, 약 1000 rpm에서 용해기 하에 언급된 순서로 첨가된 하기 성분들로 충전하고, 균질해질 때까지 약 15분 동안 함께 교반한다:

[0348] 2 g의 20 중량% 수성 나트륨 하이드록사이드 용액, 12 g의 피그먼트버테일러(Pigmentverteiler)[®] MD 20 안료 분산제(바스프 에스이로부터의 말레산과 다이이소부틸렌의 공중합체), 6 g의 아지탄(Agitan)[®] E 255(문징 케미 게엠베하(Munzing Chemie GmbH)로부터의 실록산 소포제), 725 g의 아크로날(Acronal)[®] A 684(결합제, 바스프 에스이로부터의 50 중량% 분산액), 40 g의 텍사놀(Texanol)[®] (이스트만 케미칼 컴파니로부터의 필름 형성 보조제), 4 g의 아지탄[®] E 255(문징 케미 게엠베하로부터의 실록산 소포제), 25 g의 DSX[®] 3000(30 중량%, 회합 증점제: 바스프 에스이로부터의 소수성 변경된 폴리에테르(HMPE)) 및 2 g의 DSX[®] 3801(45 중량%, 회합 증점제: 바스프 에스이로부터의 소수성 변경된 에톡실화된 우레탄(HEUR)).

[0349] 실시예

[0350] 코어-셸 입자의 제조

[0351] 수성 용액 형태가 아닌 유기 원재료들을 모두 합성 전에 증류로 정제하였다.

[0352] 실시예 1

[0353] 분산액 B1(팽윤-코어)

[0354] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 526 g의 물로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82°C의 온도까지 가열하였다. 76 g의 물, 1.69 g의 다이스포닐(Disponil)[®] FES 993(알킬 폴리 글리콜 에테르 설페이트(30 중량%)) 및 10.96 g의 EFKA[®] 3031(용매 무함유, 빗 구조의 폴리실록산-폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, 바스프 에스이)로 구성된 용액을 혼합하고 상기 용액의 온도가 82°C로 복귀되도록 기다린 후, 예비에멀전 1(15.62 g의 물, 0.28 g의 다이스포닐[®] FES 993, 28.66 g의 메틸 메타크릴레이트 및 0.34 g의 메타크릴산으로 구성됨) 및 11.43 g의 10 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 연속 혼합한 후 30분 동안 중합시켰고, 이 시간 동안 중합 용기 내의 온도를 85°C까지 조절하였다. 그 후, 예비에멀전 2(236 g의 물, 18.63 g의 다이스포닐[®] FES 993, 250 g의 메틸 메타크릴레이트 및 144.31 g의 메타크릴산으로 구성됨)를 120분에 걸쳐 85°C에서 계량 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 10 g의 물로 세정하고 중합을 추가 15분 동안 계속하였다.

[0355] 고체 함량: 33.2%

[0356] pH: 3.6

[0357] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 124 nm

[0358] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 123°C

[0359] 분산액 C1

[0360] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 451 g의 물 및 94.4 g의 분산액 B1로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 78°C의 온도까지 가열하고 16.67 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이 설페이트 용액과 혼합한 후, 5분 동안 초기 중합시켰다. 이 시점에서, 33.34 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 1(28.3 g의 물, 2.22 g의 다이스포닐[®] LDBS 20(나트륨 도데실벤젠설포

네이트(20 중량%), 3.56 g의 메타크릴산, 23.15 g의 메틸 메타크릴레이트 및 32.6 g의 스티렌으로 구성됨)의 60분에 걸친 계량 첨가를, 처음에 78℃이었으나 첨가 동안 80℃까지 상승된 내부 온도에서 시작하였다. 첨가의 완료 시, 8.34 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 2(97.72 g의 물, 4.48 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 1.78 g의 아마씨유 지방산, 0.87 g의 알릴 메타크릴레이트 및 303.42 g의 스티렌으로 구성됨)의 120분에 걸친 계량 첨가를, 처음에 80℃이었으나 첨가 동안 82℃까지 상승된 내부 온도에서 시작하였다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 93℃까지 상승시켰고, 16.67 g의 α-메틸스티렌을 혼합하기 전에 시스템을 15분 동안 교반하였다. 추가 40분의 교반 후, 온도를 87℃까지 하강시켰다. 상기 온도에 도달하였을 때, 209.55 g의 1.6 중량% 수성 암모니아 용액의 30분에 걸친 계량 첨가 전에 시스템을 15분 동안 교반하였다. 재개된 15분 동안의 후속 교반 후, 47 g의 물, 0.83 g의 다이스포닐[®] LDBS 20 및 34.82 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 3의 30분에 걸친 첨가를 시작하였다. 첨가를 완료한지 5분 후, 19 g의 물과 함께 8.04 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액의 혼합 및 32.5 g의 3.25 중량% 수성 롱갈리트(Rongalit) C[®] 용액의 60분에 걸친 계량 첨가를 수행하였다.

[0361] 고체 함량: 29.4%

[0362] pH: 9.3

[0363] 입자 크기(오토사이저): 351 nm

[0364] 백색도: 81

[0365] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 110℃

[0366] **비교예 1**

[0367] 분산액 BV1(팽윤-코어)

[0368] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 526 g의 물로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 76 g의 물 및 1.69 g의 다이스포닐[®] FES 993으로 구성된 용액을 혼합하고 상기 용액의 온도가 82℃로 복귀되도록 기다린 후, 예비에멀전 1(15.62 g의 물, 0.28 g의 다이스포닐[®] FES 993, 28.66 g의 메틸 메타크릴레이트 및 0.34 g의 메타크릴산으로 구성됨) 및 11.43 g의 10 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 연속 혼합한 후 30분 동안 중합시켰고, 이 시간 동안 중합 용기 내의 온도를 85℃까지 조절하였다. 그 후, 예비에멀전 2(236 g의 물, 18.63 g의 다이스포닐[®] FES 993, 250 g의 메틸 메타크릴레이트 및 144.31 g의 메타크릴산으로 구성됨)를 120분에 걸쳐 85℃에서 계량 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 10 g의 물로 세정하고 중합을 추가 15분 동안 계속하였다.

[0369] 고체 함량: 33.3%

[0370] pH: 3.6

[0371] 입자 크기(오토사이저): 121 nm

[0372] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 123℃

[0373] 분산액 CV1

[0374] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 451 g의 물 및 94.4 g의 분산액 BV1로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 78℃의 온도까지 가열하고 16.67 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 혼합한 후, 5분 동안 초기 중합시켰다. 이 시점에서, 33.34 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 1(28.3 g의 물, 2.22 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 3.56 g의 메타크릴산, 23.15 g의 메틸 메타크릴레이트 및 32.6 g의 스티렌으로 구성됨)의 60분에 걸친 계량 첨가를, 처음에 78℃이었으나 첨가 동안 80℃까지 상승된 내부 온도에서 시작하였다. 첨가의 완료 시, 8.34 g의 2.5 중량% 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 2(97.72 g의 물, 4.48 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 1.78 g의 아마씨유 지방산, 0.87 g의 알릴 메타크릴레이트 및 303.42 g의 스티렌으로 구성됨)의 120분에 걸친 계량 첨가를, 처음에 80℃이었으나 첨가 동안 82℃까지 상승된 내부 온도에서 시작하였다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 93℃까지 상승시켰고, 16.67 g의 α-메틸스티렌을 혼합하기 전에 시스템을 15분 동안 교반하였다. 추가 40분의 교반 후,

온도를 87℃까지 하강시켰다. 상기 온도에 도달하였을 때, 209.55 g의 1.6 중량% 수성 암모니아 용액의 30분에 걸친 계량 첨가 전에 시스템을 15분 동안 교반하였다. 재개된 15분 동안의 교반 후, 47 g의 물, 0.83 g의 다이스포닐[®] LDBS 20 및 34.82 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 3의 30분에 걸친 첨가를 시작하였다. 첨가를 완료한지 5분 후, 19 g의 물과 함께 8.04 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액의 혼합 및 32.5 g의 3.25 중량% 수성 톱갈리트 C[®] 용액의 60분에 걸친 계량 첨가를 수행하였다.

[0375] 고체 함량: 29.0%

[0376] pH: 9.6

[0377] 입자 크기(오토사이저): 351 nm

[0378] 백색도: 31

[0379] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 110℃

[0380] 실시예 2

[0381] 분산액 B2(팽윤-코어)

[0382] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 521 g의 물, 1.64 g의 다이스포닐[®] FES 993 및 13.27 g의 EFKA 3031로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 그 후, 예비에멀전 1(80.68 g의 물, 0.27 g의 다이스포닐[®] FES 993, 27.88 g의 메틸 메타크릴레이트 및 0.33 g의 메타크릴산으로 구성됨) 및 15.88 g의 7 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 혼합하고 30분 동안 중합시켰고, 이 시간 동안 중합 용기 내의 온도를 85℃까지 조절하였다. 그 후, 85℃에서 예비에멀전 2(485.67 g의 물, 27.22 g의 다이스포닐[®] FES 993, 332.32 g의 메틸 메타크릴레이트, 0.9 g의 알릴 메타크릴레이트 및 228.82 g의 메타크릴산으로 구성됨)의 120분에 걸친 계량 첨가를 수행하였다. 그 후, 공급 라인을 450.16 g의 물로 세정하였다. 첨가를 완료한지 15분 후, 133.35 g의 1.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액; 89.33 g의 n-부틸 메타크릴레이트와 498.33 g의 메틸 메타크릴레이트의 혼합물; 및 700 g의 물 중의 3.59 g 다이스포닐[®] LDBS 20 및 12.07 g 메타크릴산의 용액을 75분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 48 g의 물로 세정하고 시스템을 30분 동안 더 중합시켰다.

[0383] 고체 함량: 33.1%

[0384] pH: 2.9

[0385] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 188 nm

[0386] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 123℃

[0387] 분산액 C2

[0388] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 354 g의 물 및 180 g의 분산액 B2로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 25.2 g의 1.4 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 첨가 후, 24.32 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 102 g의 물, 13.6 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 2 g의 아마씨유 지방산, 17.2 g의 메틸 메타크릴레이트, 10.88 g의 아크릴로니트릴, 3.4 g의 알릴 메타크릴레이트 및 206.92 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 1의 120분에 걸친 계량 첨가를 수행하였다. 첨가의 완료 시, 3.36 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 첨가하고 내부 온도를 40분에 걸쳐 92℃까지 상승시켰다. 그 다음, 23.76 g의 α-메틸스티렌을 10분에 걸쳐 첨가하였다. 추가 20분의 교반 후, 219.28 g의 3 중량% 수성 나트륨 하이드록사이드 용액을 20분에 걸쳐 계량 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 그 후, 40.44 g의 물, 7 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 0.28 g의 메타크릴산 및 78 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 2를 15분 이내에 계량 첨가하였다. 첨가를 완료한지 5분 후, 5.64 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액을 첨가하고 31 g의 3 중량% 수성 톱갈리트 C[®] 용액을 20분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가를 완료한지 30분 후, 추가 9.16 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액 및 8.52 g의 5.1 중량% 수성 톱갈리트 C[®] 용액을 60분에 걸친 계량 첨가로 동시에 첨가하였다.

- [0389] 고체 함량: 29.5%
- [0390] pH: 8.9
- [0391] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 398 nm
- [0392] 백색도: 80
- [0393] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 111℃
- [0394] **비교예 2**
- [0395] 시드 분산액 AV1
- [0396] 123.85 g의 물, 0.35 g의 다이스포닐[®] FES 993, 182 g의 n-부틸 아크릴레이트, 163.45 g의 메틸 메타크릴레이트 및 4.55 g의 메타크릴산으로부터 예비에멀전을 제조하였다. 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 1190.9 g의 물, 24.97 g의 다이스포닐[®] FES 993 및 22.19 g의 예비에멀전으로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 80℃의 온도까지 가열하고, 67.2 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 첨가 후에 15분 동안의 중합을 시작하였다. 그 후, 상기 예비에멀전의 나머지를 60분에 걸쳐 80℃에서 계량 첨가하였다. 그 후, 15분 동안 더 중합시키고 20분에 걸쳐 55℃까지 냉각시켰다. 그 다음, 잔류 단량체를 고갈시키기 위해, 3.5 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액 및 2.19 g의 10 중량% 수성 롱칼리트 C 용액을 반응 혼합물에 첨가하였고, 이 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 30℃까지 냉각시켰고, 이 시점에서 4.38 g의 25 중량% 수성 암모니아 용액을 첨가하여 분산액의 pH를 조절하였다.
- [0397] 고체 함량: 19.9%
- [0398] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 50 nm
- [0399] 분산액 BV2(팽윤-코어)
- [0400] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 1822.6 g의 물 및 169 g의 시드 분산액 A2로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 26.68 g의 7 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 첨가로부터 2분 후, 0.62 g의 알릴 메타크릴레이트와 217.34 g의 메틸 메타크릴레이트의 혼합물, 및 562 g의 물 중의 9.34 g 루텐시트(Lutensit) A-EP A, 9.34 g 다이스포닐[®] LDBS 20 및 166 g 메타크릴산의 용액을 90분에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 첨가를 완료한지 10분 후, 92.55 g의 1.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액, 62 g의 n-부틸 메타크릴레이트와 345.86 g의 메틸 메타크릴레이트의 혼합물, 및 276.89 g의 물 중의 2.49 g 다이스포닐[®] LDBS 20 및 8.38 g 메타크릴산의 용액을 75분에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 33 g의 물로 세정하고 중합을 추가 30분 동안 계속하였다.
- [0401] 고체 함량: 21.9%
- [0402] pH: 3.5
- [0403] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 190 nm
- [0404] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 104℃
- [0405] 분산액 CV2
- [0406] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 261 g의 물 및 273.21 g의 분산액 BV2로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 25.2 g의 1.4 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 첨가한 후, 24.32 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 102 g의 물, 13.6 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 2 g의 아마씨유 지방산, 17.2 g의 메틸 메타크릴레이트, 3.4 g의 알릴 메타크릴레이트 및 217.8 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 1을 120분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 3.36 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 첨가하고 내부 온도를 40분에 걸쳐 92℃까지 상승시켰다. 그 다음, 23.76 g의 α-메틸스티렌을 10분에 걸쳐 첨가하였다. 추가 20분의 교반 후, 219.28 g의 3 중량% 수성 나트륨 하이드록사이드 용액을 20분에 걸쳐 계량 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 그 후, 40.44 g의 물, 7 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 0.28 g의 메타크릴산 및 78 g의 스티렌으로 구성된 예비에멀전 2를 15분

이내에 계량 첨가하였다. 첨가를 완료한지 5분 후, 5.64 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액을 첨가하고 31 g의 3 중량% 수성 롱갈리트 C[®] 용액을 20분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가를 완료한지 30분 후, 추가 9.16 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액 및 8.52 g의 5.1 중량% 수성 롱갈리트 C[®] 용액을 60분에 걸친 계량 첨가로 동시에 첨가하였다.

[0407] 고체 함량: 30%

[0408] pH: 8.3

[0409] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 400 nm

[0410] 백색도: 40

[0411] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 111℃

[0412] **실시예 3**

[0413] 분산액 B3(팽윤-코어)

[0414] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 521 g의 물, 1.64 g의 다이스포닐[®] FES 993 및 13.27의 EFKA 3031로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 그 후, 예비에멀전 1(80.68 g의 물, 0.27 g의 다이스포닐[®] FES 993, 27.88 g의 메틸 메타크릴레이트 및 0.33 g의 메타크릴산으로 구성됨) 및 15.88 g의 7 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 혼합하고 30분 동안 중합시켰고, 이 시간 동안 중합 용기 내의 온도를 85℃까지 조절하였다. 그 후, 예비에멀전 2(485.67 g의 물, 27.22 g의 다이스포닐[®] FES 993, 333.22 g의 메틸 메타크릴레이트 및 228.82 g의 메타크릴산으로 구성됨)를 85℃에서 120분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 그 후, 공급 라인을 450.16 g의 물로 세정하였다. 첨가를 완료한지 15분 후, 133.35 g의 1.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액, 89.33 g의 n-부틸 메타크릴레이트와 498.33 g의 메틸 메타크릴레이트의 혼합물, 및 700 g의 물 중의 3.59 g 다이스포닐[®] LDBS 20 및 12.07 g 메타크릴산의 용액을 75분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 48 g의 물로 세정하고 시스템을 추가 30분 동안 중합시켰다.

[0415] 고체 함량: 33.3%

[0416] pH: 2.9

[0417] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 176 nm

[0418] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 123℃

[0419] 분산액 C3

[0420] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 379.4 g의 물 및 180.6 g의 실시예 2의 분산액 B3으로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 56 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 혼합 후, 16 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 1(200 g의 물, 8 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 4 g의 메타크릴산, 2 g의 알릴 메타크릴레이트 및 266.4 g의 스티렌으로 구성됨)을 90분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 20분에 걸쳐 92℃까지 상승시켰다. 그 다음, 12 g의 10 중량% 수성 롱갈리트 C[®] 용액을 첨가하고 5분 동안 교반하여 중합을 중단시켰다. 그 후, 36 g의 10 중량% 수성 암모니아 용액을 첨가하고 마찬가지로 5분 동안 교반한 후, 예비에멀전 2(40 g의 물, 12 g의 다이스포닐[®] LDBS 20 및 68 g의 스티렌으로 구성됨)를 30분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 분산액을 15분에 걸쳐 85℃까지 냉각시켰다. 그 후, 12 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드록사이드 용액을 40분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 추가 9.14 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액 및 9.16 g의 4.8 중량% 수성 롱갈리트 C[®] 용액을 60분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다.

[0421] 고체 함량: 30.1%

[0422] pH: 9.3

- [0423] 입자 크기(PSDA, 부피 모드): 386 nm
- [0424] 백색도: 80.6
- [0425] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 108℃
- [0426] **비교예 3**
- [0427] 분산액 CV3
- [0428] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 289 g의 물 및 271 g의 비교예 2의 분산액 BV2로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 56 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 혼합 후, 16 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액과 함께 예비에멀전 1(200 g의 물, 8 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 4 g의 메타크릴산, 2 g의 알릴 메타크릴레이트 및 266.4 g의 스티렌으로 구성됨)을 90분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 20분에 걸쳐 92℃까지 상승시켰다. 그 다음, 12 g의 10 중량% 수성 롱칼리트 C[®] 용액을 첨가하고 5분 동안 교반하여 중합을 중단시켰다. 그 후, 36 g의 10 중량% 암모니아 용액을 첨가하고 마찬가지로 5분 동안 교반한 후, 예비에멀전 2(40 g의 물, 12 g의 다이스포닐[®] LDBS 20 및 68 g의 스티렌으로 구성됨)를 30분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 분산액을 15분에 걸쳐 85℃까지 냉각시켰다. 그 후, 12 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드록사이드 용액을 40분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 추가 9.14 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼록사이드 용액 및 9.16 g의 4.8 중량% 수성 롱칼리트 C[®] 용액을 60분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다.
- [0429] 고체 함량: 30.3%
- [0430] pH: 9.2
- [0431] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 395 nm
- [0432] 백색도: 40
- [0433] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 108℃
- [0434] **실시예 4**
- [0435] 분산액 B4(팽윤-코어)
- [0436] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 782 g의 물로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 260.2 g의 물, 3.29 g의 다이스포닐[®] FES 993 및 26.52의 EFKA 3031의 용액을 혼합하고 상기 용액이 82℃로 복귀되도록 기다린 후, 예비에멀전 1(161.2 g의 물, 0.55 g의 다이스포닐[®] FES 993, 55.73 g의 메틸 메타크릴레이트 및 0.66 g의 메타크릴산으로 구성됨) 및 31.75 g의 10 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 연속 혼합한 후 30분 동안 중합시켰고, 이 시간 동안 중합 용기 내의 온도를 85℃까지 조절하였다. 그 후, 예비에멀전 2(971 g의 물, 0.55 g의 다이스포닐[®] FES 993, 725 g의 메틸 메타크릴레이트 및 418.6 g의 메타크릴산으로 구성됨)를 85℃에서 120분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 최종적으로, 공급 용기를 262 g의 물로 세정하고 중합을 추가 15분 동안 계속하였다.
- [0437] 고체 함량: 33.4%
- [0438] pH: 3.8
- [0439] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 147 nm
- [0440] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 123℃
- [0441] 분산액 C4
- [0442] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 430.43 g의 물 및 76.88 g의 분산액 B4로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 그 후, 32.46 g의 3.2 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액을 60분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 동시에, 먼저 9.44 g의 예비에멀전 1(21.4 g의 물, 0.63 g의 로다칼(Rhodacal) DS-10(나트륨 도데실벤젠설포네이트(15 중량%)) 20, 3.76 g의 메타크릴산,

25.16 g의 메틸 메타크릴레이트 및 25.16 g의 스티렌으로 구성됨)을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음, 개시제 공급 및 예비에멀전 1의 공급이 거의 동시에 종결되도록 남은 66.67 g의 예비에멀전 1을 45분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가를 완료한지 30분 후, 예비에멀전 2(114 g의 물, 3.36 g의 로다칼 DS-10, 1.26 g의 아마씨유 지방산, 5.03 g의 메타크릴산, 0.5 g의 알릴 메타크릴레이트 및 251.8 g의 스티렌으로 구성됨)를 70분에 걸쳐 계량 첨가하였고, 이 시간 동안 내부 온도를 92℃까지 상승시켰다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 20분에 걸쳐 89℃까지 하강시켰다. 그 후, 예비에멀전 3(40 g의 물, 0.84 g의 로다칼 DS-10 및 62.92 g의 스티렌으로 구성됨)을 혼합하였다. 15분의 교반 시간 후, 221.5 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 하이드록사이드 용액을 60분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가를 종결한지 15분 후, 14 g의 7.1 중량% 수성 롱갈리트 C[®] 용액과 함께 12 g의 8.33 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액을 혼합하고 추가 10분 동안 중합시켰다.

[0443] 고체 함량: 30.1

[0444] pH: 8.5

[0445] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 391

[0446] 백색도: 81

[0447] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 108℃

[0448] 비교예 4

[0449] 시드 분산액 AV2

[0450] 123.85 g의 물, 0.88 g의 다이스포닐[®] LDBS 20, 182 g의 n-부틸 아크릴레이트, 163.45 g의 메틸 메타크릴레이트 및 4.55 g의 메타크릴산으로부터 예비에멀전을 제조하였다. 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 1190.9 g의 물, 24.97 g의 다이스포닐[®] FES 993 및 22.19 g의 상기 예비에멀전으로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 80℃의 온도까지 가열하고, 67.2 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설페이트 용액의 첨가 후에 15분 동안의 중합을 시작하였다. 그 후, 상기 예비에멀전의 나머지를 80℃에서 60분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 그 후, 15분 동안 더 중합시키고 22분에 걸쳐 55℃까지 냉각시켰다. 그 다음, 잔류 단량체를 고갈시키기 위해, 3.5 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 용액 및 2.19 g의 10 중량% 수성 롱갈리트[®] C 용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 30℃까지 냉각시켰고, 이 시점에서 4.38 g의 25 중량% 수성 암모니아 용액을 첨가하여 분산액의 pH를 조절하였다.

[0451] 고체 함량: 19.8%

[0452] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 34 nm

[0453] 분산액 BV3

[0454] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 401.5 g의 물, 22.51 g의 시드 분산액 AV2 및 5.5 g의 다이솔빈(Disolvine) E-FE6(철-EDTA 킬레이트 착물(1 중량%))로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 82℃의 온도까지 가열하였다. 그 후, 15.95 g의 10 중량% 수성 tert-부틸 하이드록사이드 용액 및 7.54 g의 2.1 중량% 수성 아스코르브산 용액을 혼합하였다. 혼합으로부터 10분 후, 357.5 g의 메틸 메타크릴레이트, 및 715 g의 물 중의 8.25 g 다이스포닐[®] FES 993 및 192.5 g 메타크릴산의 용액을 90분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다. 추가로, 67.82 g의 2.1 중량% 수성 아스코르브산을 120분에 걸쳐 동시에 계량 첨가하였다. 첨가의 완료 후, 공급 용기를 35 g의 물로 세정하고 10분 동안 더 중합시켰다.

[0455] 고체 함량: 33.4%

[0456] pH: 3.8

[0457] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 147 nm

[0458] 유리 전이 온도 코어 단계 중합체: 122℃

[0459] 분산액 CV4

[0460] 고착제 교반기, 환류 응축기 및 2개의 공급 용기들을 갖춘 중합 용기에서 425 g의 물 및 82.31 g의 분산액 BV3

으로 구성된 초기 충전물을 질소 대기 하에 81℃의 온도까지 가열하였다. 그 후, 32.46 g의 3.2 중량% 수성 나트륨 퍼록소다이설파이트 용액을 60분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 동시에, 먼저 9.44 g의 예비에멀전 1(21.4 g의 물, 0.63 g의 로다칼 DS-10 20, 3.76 g의 메타크릴산, 25.16 g의 메틸 메타크릴레이트 및 25.16 g의 스티렌으로 구성됨)을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음, 개시제 공급 및 예비에멀전 1의 공급이 거의 동시에 종결되도록 남은 66.67 g의 예비에멀전 1을 45분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가를 완료한지 30분 후, 예비에멀전 2(114 g의 물, 3.36 g의 로다칼 DS-10, 1.26 g의 아마씨유 지방산, 5.03 g의 메타크릴산, 0.5 g의 알릴 메타크릴레이트 및 251.8 g의 스티렌으로 구성됨)를 70분에 걸쳐 계량 첨가하였고, 이 시간 동안 내부 온도를 92℃까지 상승시켰다. 첨가의 완료 시, 내부 온도를 20분에 걸쳐 89℃까지 하강시켰다. 그 후, 예비에멀전 3(40 g의 물, 0.84 g의 로다칼 DS-10 및 62.92 g의 스티렌으로 구성됨)을 혼합하였다. 15분의 교반 시간 후, 221.5 g의 2.5 중량% 수성 나트륨 하이드록사이드 용액을 60분에 걸쳐 계량 첨가하였다. 첨가를 종결한지 15분 후, 14 g의 7.1 중량% 수성 롱칼리트 C[®] 용액과 함께 12 g의 8.33 중량% 수성 tert-부틸 하이드로퍼록사이드 용액을 혼합하고 10분 동안 더 중합시켰다.

- [0461] 고체 함량: 29.9
- [0462] pH: 8.7
- [0463] 입자 크기(PSDA, 부피 중간치): 412 nm
- [0464] 백색도: 42
- [0465] 유리 전이 온도 외피 단계 중합체: 108℃